

**REAKTIONEN VON
ALKYLIDEN-TRIPHENYLPHOSPHORANEN IN
HEXAMETHYLPHOSPHORSÄURETRIAMID ALS SOLVENS,
SYNTHESE VON VERBINDUNGEN MIT
PHEROMONWIRKUNG**

von
Werner Stransky
aus
Angermühle

1973 336

REAKTIONEN VON
ALKYLIDENBISPHENOLPHOSPHORANEN IM
HEXAMETHYLPHOSPHORTRIOXYD ALS SOLVENT
SYNTHESE VON VERBUNDUNGEN MIT
PHENOLKOHLENWASSERSTOFF

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**REAKTIONEN VON
ALKYLIDEN-TRIPHENYLPHOSPHORANEN IN
HEXAMETHYLPHOSPHORSÄURETRIAMID ALS SOLVENS,
SYNTHESE VON VERBINDUNGEN MIT
PHEROMONWIRKUNG**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Werner Stransky

aus

Angermühle

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 26.7.1973
Dekan: Professor Dr. W. Heumann
Erstberichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann
Zweitberichterstatter: Professor Dr. G. Hesse

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für sein großes Interesse an dieser Arbeit und seine ständige Unterstützung durch wertvolle Anregungen.

Mein Dank gebührt auch Herrn Dr. Ernst Priesner vom Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie in Seewiesen, der mir die Meßergebnisse der elektrophysiologischen Wirksamkeitsbestimmungen zur Verfügung stellte.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. EINFÜHRUNG	1
1. Einleitung	1
2. Die Carbonylolefinierung nach Wittig . . .	2
2.1. Stereochemischer Ablauf der Wittig-Reaktion . . .	2
2.2. Stereoselektive (Z)-Olefinierungen	4
2.3. Stereoselektive (E)-Olefinierungen	8
3. Bestimmung der biologischen Aktivität von Pheromonen	9
3.1. Der Schwirr-Test	9
3.2. Der "Olfaktometer"-Test	10
3.3. Elektrophysiologische Ableitungen	11
3.4. Freilandversuche	12
II. REAKTIONEN VON PHOSPHINALKYLENEN IN HEXAMETHYLPHOSPHORSÄURETRIAMID (HMPT) ALS SOLVENS	14
1. HMPT als Reaktionsmedium für Carbonyl-olefinierungen, Autoxidationen und Alkylierungsreaktionen	14
2. Carbonylolefinierungen in HMPT	15
3. Autoxidationen von Phosphinalkylenen in HMPT	17
4. Ringschlußreaktionen in HMPT	19
5. Die (Z)-Selektivität von Carbonyl-olefinierungen in HMPT	21
III. DARSTELLUNG VON VERBINDUNGEN MIT PHEROMONWIRKUNG	28
1. Das Syntheseprogramm	28
2. Das Syntheseverfahren	29

	Seite
3. Dargestellte Verbindungen	33
4. Elektrophysiologische Wirksamkeitsbestimmungen	43
5. Wirksamkeitsbestimmungen im Freilandtest	55
6. Erste Modellvorstellungen zur Wechselwirkung zwischen Pheromon und Akzeptor	56
IV. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE	60
1. Phosphoniumsalze	61
2. Reaktionen von Phosphinalkylenen in HMPT	62
2.1. Darstellung einfacher Olefine durch Carbonylolefinierung	62
2.2. Autoxidation von Phosphinalkylenen in HMPT.	67
2.3. Ringschlußreaktionen durch intramolekulare C-Alkylierung in HMPT	69
3. Gaschromatographische Trennung der (Z,E)-Gemische	70
4. Ester des Oleinalkohols	72
5. Äther des Oleinalkohols	74
6. Aldehyde	76
7. Darstellung von Pheromonen durch Wittig-Reaktion in HMPT	80
7.1. Ameisensäureester	81
7.2. Essigsäureester	83
7.3. Propionsäureester	85
7.4. Buttersäureester	87
7.5. Carbonsäuremethylester	88
7.6. Carbonsäureäthylester	90
7.7. Methyläther	92
7.8. Äthyläther	94
8. Verseifungsprodukte und Epoxide von in 7. dargestellten Verbindungen	95
8.1. Alkohole	95

	Seite
8.2. Carbonsäuren	98
8.3. Epoxi-Verbindungen der Essigsäureester . .	100
8.4. Epoxi-Verbindungen der Alkohole	103
9. Synthese des (Z)-9-Dodecenal-(1) und des (Z)-9-Tetradecenal-(1)	105
9.1. (Z)-9-Dodecenal-(1) durch Reduktion des N-Methylanilids nach Weygand	105
9.2. (Z)-9-Dodecenal-(1) und (Z)-9-Tetradecen- al-(1) durch Oxidation der entsprechen- den Alkohole	107
V. LITERATURVERZEICHNIS	109
VI. ZUSAMMENFASSUNG	115

I. EINFÜHRUNG

1. Einleitung

Das zunehmende Interesse an Insektensexuallockstoffen — sie werden von Butenandt und Karlson als Pheromone ¹⁾ bezeichnet — spiegelt sich in der Fülle von Veröffentlichungen wider, die in den letzten Jahren über dieses neue Gebiet erschienen sind.

Die meisten der bis heute identifizierten Pheromone überraschen durch ihre einfache Struktur. So handelt es sich bei den weiblichen Sexuallockstoffen der Ordnung Lepidoptera durchwegs um einfach bzw. doppelt ungesättigte Alkenylester oder Alkohole, deren Kettenlänge, Lage der Doppelbindungen und funktionellen Gruppen offensichtlich von den Chemorezeptoren der Insekten genau abgelesen werden können, sodaß trotz der Einfachheit der Verbindungen die Natur genügend Möglichkeiten findet, die artspezifische Wirksamkeit des jeweiligen Pheromons aufrechtzuerhalten.

Den Chemiker lockt die Möglichkeit, durch gezielte Abwandlungen der Strukturen neue Lockstoffe zu entdecken und zugleich wegen der Empfindlichkeit der Chemorezeptoren gegenüber geringfügigen Abänderungen des Lockstoffmoleküls interessante Aufschlüsse auf die Frage zu erhalten, welche Moleküleigenschaften einer chemischen Verbindung für die Erregung einer Riechzelle verantwortlich sind.

Die Darstellung von Verbindungen mit Pheromonwirkung auf Arten der Ordnung Lepidoptera beschränkt sich in der

vorliegenden Arbeit auf einfach ungesättigte Verbindungen, da diese nur zwei aktive Zentren im Molekül aufweisen, nämlich die funktionelle Endgruppe und die Doppelbindung, und sich somit als einfachste Substanzen für die Entwicklung eines Rezeptormodells besonders eignen.

Eine allgemeine Darstellungsmethode für systematische Arbeiten auf dem Gebiet der Lepidopteren-Pheromone zeichnete sich bereits ab durch die von H.J.Bestmann et al.²⁾ durchgeführte Synthese des Essigsäure-[cis-tetradecen-(9)-yl-ester] in nur drei Reaktionsschritten. Da die Bildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in dieser Synthese durch eine Wittig-Reaktion erfolgte, soll hier auf diese Reaktion wegen ihrer zentralen Bedeutung näher eingegangen werden.

2. Die Carbonylolefinierung nach Wittig³⁾

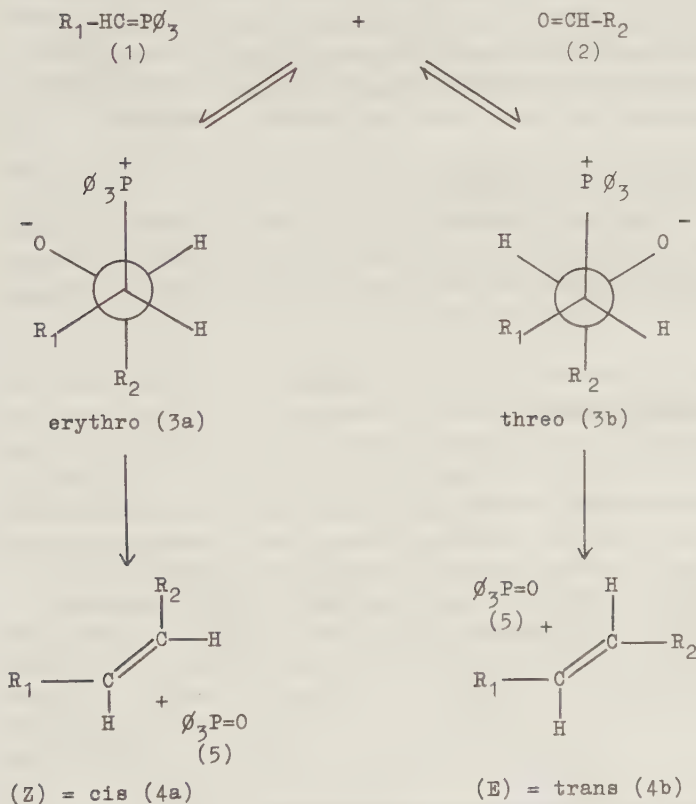
Bei der Umsetzung von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Carbonylverbindungen entstehen Triphenylphosphinoxid und Olefine.

2.1. Stereochemischer Ablauf der Wittig-Reaktion

Wesentliche Beiträge zur Stereochemie der Wittig-Reaktion stammen von M.Schlosser. Sie sind mit vielen diesbezüglichen Literaturangaben in⁴⁾ und⁵⁾ zusammengefaßt.

Wie in Schema 1 gezeigt, vereinigen sich nukleophiles Ylid (1) und elektrophile Carbonylkomponente (2) zunächst zu einer zwitterionischen Zwischenstufe, dem Betain (3a,b),

Schema 1: Stereochemischer Ablauf der Wittig-Reaktion



das über eine weitere kurzlebige Zwischenstufe, dem Vier-ringphosphoran, intramolekular und irreversibel zum Olefin (4a,b) und Triphenylphosphinoxid (5) zerfällt. Die Bildungsmöglichkeit diastereomerer erythro- (3a) und threo-Betaine (3b) erklärt in anschaulicher Weise, warum

die Mehrzahl der bekannten Carbonylolefinierungen normalerweise nicht stereospezifisch verläuft, sondern zu einem cis-trans-Olefinmisch⁺⁾ führt. Heute sind jedoch aufgrund zahlreicher Untersuchungen verschiedene Einflüsse bekannt, die eine stereoselektive Kontrolle der Wittig-Reaktion weitgehend ermöglichen und damit den Anwendungsbereich dieser Reaktion bedeutend erweitern.

Der entscheidende Ansatzpunkt, den Ablauf der Carbonylolefinierung in die gewünschte Richtung zu lenken, liegt in der Beeinflussung des Diastereomeren Gleichgewichts, das zwischen den beiden Betainen (3a) und (3b) auf dem Weg über ihre Ausgangsverbindungen (1) und (2) besteht.

2.2. Stereoselektive (Z)-Olefinierungen ⁺⁾

Sorgt man dafür, daß die unter kinetischer Kontrolle erfolgte Bildung des erythro-Betains (3a), für die in I.5 eine ausführliche Erklärung gegeben wird, praktisch irreversibel verläuft, die Geschwindigkeit der Rückreaktion (3a) $\longrightarrow$ (1) + (2) also stark herabgesetzt wird, so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute das (Z)-Olefin (4a).

⁺⁾ Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wird an Stelle der veralteten Bezeichnungen "cis" und "trans" die Z-E-Nomenklatur nach Blackwood et al. ⁶⁾ benutzt, die unter Verwendung der Cahn-Ingold-Prelog'schen Sequenzregel ⁷⁾ die geometrischen Isomeren auch bei kompliziert gebauten Molekülen eindeutig festzulegen vermag.

Nach Bergelson und Shemjakin ^{8) 9)} fungieren im alkalischhaltigen Medium die Anionen Br^- und J^- ebenso wie geeignete Amine als nukleophile Basen, die mit dem Ylid-Phosphor in Wechselwirkung treten. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Ylid und Aldehyd sollte damit abgeschwächt werden und zu einer bevorzugten Bildung des erythro-Betains führen.

Den (Z)-dirigierenden Einfluß aprotischer und polarer Lösungsmittel auf die Carbonyl-olefinierung erklären die genannten Autoren analog dem obengenannten Prinzip durch Solvation von Phosphor- und Sauerstoffatom der entstehenden Betaine. Das erythro-Betain sollte dadurch energetisch bevorzugt sein.

Die hier angeführten Erklärungen des "Baseneffekts" und der Einflüsse polarer Solventien auf den stereochemischen Ablauf der Wittig-Reaktion stehen jedoch in Widerspruch zu dem Befund, daß hohe Anteile an (Z)-Olefin auch in salzfreien Ylidlösungen mit unpolaren Lösungsmitteln erhalten werden.

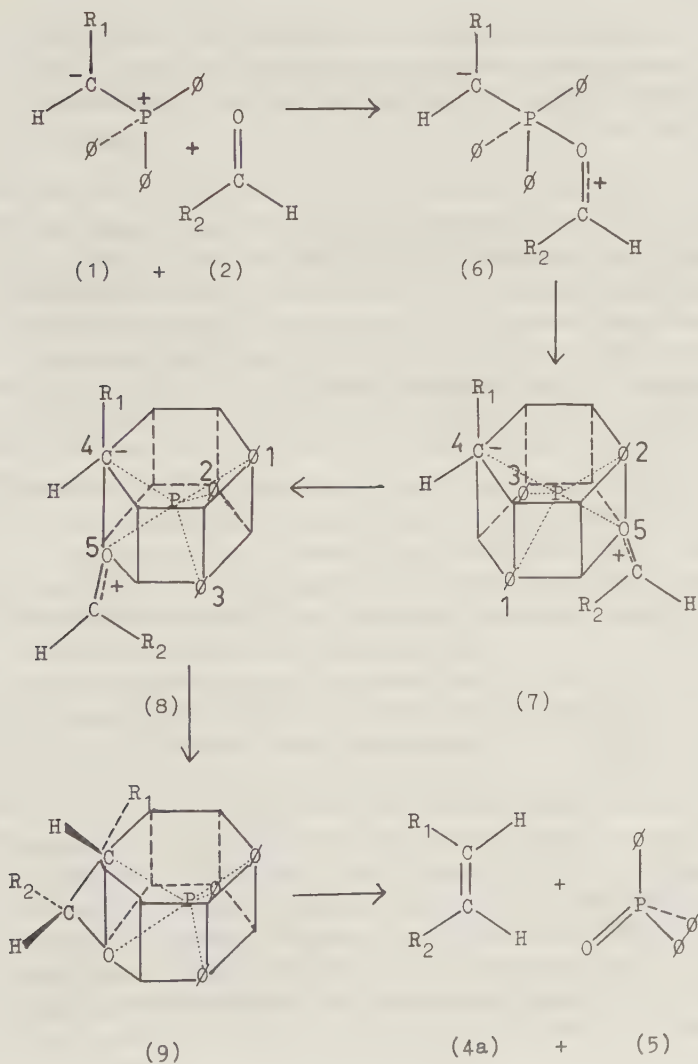
Die kinetische Kontrolle der Wittig-Reaktion ist deshalb aus heutiger Sicht nur möglich bei basischen d.h. stark nukleophilen Phosphinalkylenen (mit $\text{R}_1 = \text{Alkyl}$), die entweder im salzfreien Medium ⁴⁾ oder in Hexamethylphosphorsäuretriamid (vgl. Abschnitt II.) mit der Carbonylkomponente umgesetzt werden.

Bislang gelang es noch nicht, den Reaktionsablauf der stereoselektiven (Z)-Olefinierung befriedigend zu erklären. Zwar ist durch eine Vielzahl experimenteller Befunde das in Schema 1 skizzierte Betaingleichgewicht und der Zerfall dieser Betaine in (Z)- und (E)-Olefin gesichert, doch bleibt der olefinbildende Übergangszustand, der im allgemeinen mit einem Vierring-Phosphoran beschrieben

wird, immer noch ein ungelöstes Problem. Unverständlich bleibt auch die bevorzugte Bildung des erythro-Betains (3a). Von allen denkbaren Konformeren des erythro- und threo-Betains weisen (3a) und (3b) mit trans-anti-paralleler Anordnung der größten Substituenten - PO_3 und - R_2 jeweils die geringste Gruppenhäufung auf, wobei (3b) vor (3a) noch geringfügig begünstigt ist. Die Bildung des Vierring-Phosphorans, die durch Drehen eines C-Atoms um 60° zur ekliptischen Konformation erfolgen kann, müßte ebenfalls bei (3b) leichter zustandekommen als bei (3a). Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, formuliert Schneider ¹⁰⁾ als Primärschritt der Wittig-Reaktion nicht den üblichen C-C-Angriff zwischen Ylid und Aldehyd, sondern einen P-O-Angriff (vgl. hierzu auch die Vorschläge von Bergelson und Shemjakin ⁸⁾). Modellbetrachtungen zeigen, daß in diesem Falle tatsächlich die Bildung des (Z)-Olefins sterisch bevorzugt ablaufen kann.

Eine topologische Behandlung dieses Reaktionsablaufs führen, wie in Schema 2 skizziert, Ugi et al. ¹¹⁾ durch. Die genannten Autoren ziehen einen P-O-Angriff zwischen Ylid (1) und Aldehyd (2) von derjenigen Seite in Betracht, die der P-Carbanion-Bindung abgewandt ist. Sie erhalten so das trigonal-bipyramidale Addukt (6) = (7) mit apical angeordneten P-O- und P-Carbanion-Bindungen. Der (2 + 3)-Turnstile-Mechanismus ¹¹⁾ überführt dann dieses Addukt durch relative Drehung von 3 Liganden um 120° und von 2 Liganden um 180° z.B. in der Reihenfolge (125)(34), dann (134)(25) in den Zwischenzustand (8) mit dem Carboniumteil in apicaler und dem Carbanionteil in äquatorialer Position. Die in (9) erfolgte C-C-Verknüpfung durch Drehen des Carboniumteils um die P-O-Bindung ergibt, solange keine Drehung des Carboniumteils um die C-O-Bindung stattfindet (was zu akzeptieren schwerfällt), das (Z)-Olefin (4a) und Triphenylphosphinoxid (5).

Schema 2: Topologische Behandlung des von Schneider vorgeschlagenen Ablaufs der Wittig-Reaktion.



2.3. Stereoselektive (E)-Olefinierungen

Das Gleichgewicht stellt sich zugunsten des thermodynamisch stabileren threo-Betains (3b) ein, wenn die Rückreaktion (3a) $\longrightarrow$ (1) + (2) schneller als der Zerfall (3a) $\longrightarrow$ (4a) + (5) abläuft. Man erhält dann überwiegend das (E)-Olefin (4b).

Bevorzugte (E)-Olefinierungen wurden im Falle stabiler Ylide bei der Darstellung α,β -ungesättigter, α -verzweigter Carbonsäureester ^{12) 13)} beobachtet, da hier aufgrund der geringen Nukleophilie (herabgesetzte Reaktionsfähigkeit) stabiler Ylide ein Einstellen des Diastereomergleichgewichts und damit eine thermodynamische Kontrolle der Reaktion gewährleistet ist.

Bei moderierten Yliden konnte die höchste (E)-Selektivität durch Verwendung von Benzyliden-tricyclohexylphosphoran ¹⁴⁾ in Alkohol als protonenaktivem Solvens erzielt werden. Hier erhöht der positive induktive Effekt der cycloaliphatischen Liganden die Elektronendichte am Phosphor, erschwert die vom Betain startende Zerfallsreaktion über die Vierringphosphoran-Zwischenstufe und erzwingt damit ebenfalls die Einstellung des Diastereomergleichgewichts zugunsten des threo-Betains.

Bei reaktiven Phosphinalkylenen erreicht man (E)-selektive Olefinierungen nur dann, wenn lösliche Lithiumsalze im Reaktionsgemisch zugegen sind. Damit läßt sich nämlich unter Betain-Lithiumsalz-Adduktbildung die Zerfallsreaktion (3a) $\longrightarrow$ (4a) + (5) solange blockieren, bis das Diastereomergleichgewicht eingestellt ist ⁴⁾. Nach neueren Untersuchungen verschiebt das Lithiumsalz zugleich die Lage des Diastereomergleichgewichts extrem auf die

Seite der threo-Form (3b) ⁵⁾, sodaß die gebildeten (E)-Olefine in über 97 % sterischer Reinheit anfallen.

3. Bestimmung der biologischen Aktivität von Pheromonen

Die Isolation und Strukturaufklärung von Sexuallockstoffen aus den betreffenden Duftdrüsenextrakten wird erst durch einen geeigneten Verhaltenstest ermöglicht, der die biologische Wirksamkeit einer Verbindung oder eines Substanzgemisches nachweisen kann. Nach erfolgter Strukturaufklärung muß dann zum endgültigen Beweis die entsprechende synthetische Verbindung ebenfalls dem Verhaltenstest unterzogen werden. So ist es nicht verwunderlich, daß bis heute mehrere Verfahren zur Wirksamkeitsbestimmung von Sexuallockstoffen entwickelt wurden.

3.1. Der Schwirr-Test

Bei der Isolierung und Aufklärung des Bombycols ¹⁵⁾ ((Z,E)-10.12-Hexadecadienol-(1)) durch A. Butenandt et al. und bei der anschließenden Synthese dieses Pheromons ¹⁶⁾ ¹⁷⁾ ¹⁸⁾ mußten zum ersten Male biologische Tests zur Klärung der sterischen Verhältnisse herangezogen werden. Die unter ¹⁵⁾ bis ¹⁸⁾ genannten Autoren benutzten das typische Flügelschwirren des Seidenspinnermännchens als Antwort auf einen Lockstoffreiz zur biologischen Wirksamkeitsbestimmung ihrer Substanzen und drückten die erhaltenen Werte in Lockstoffeinheiten aus (LE) ¹⁵⁾. Unter Lockstoffeinheit versteht man jene Kon-

zentration des Lockstoffes in $\mu\text{g} / \text{ml}$ Lösungsmittel (Petroläther), die bei 50 % der Versuchstiere durch Vorhalten eines mit der Lösung benetzten Glasstabes in ca. 1 cm Abstand vor die Antennen eine eindeutige Schwirrreaktion hervorruft.

Eine Weiterentwicklung dieses Verhaltenstests beschreiben K.E.Kaissling und E.Priesner ¹⁹⁾. Als Reizquelle dient ein Filterpapier mit bekannter Bombykolmenge in einem Glasrohr. Wird nun durch dieses Glasrohr ein definierter Luftstrom auf die Antennen des Seidenspinnermännchens gerichtet, dann kommt es durch die ausgelöste Schwirrreaktion des Versuchstierchens zu Vibrationen der Unterlage, die mit dem Tonkopf eines Plattenspielers mechanisch registriert werden können.

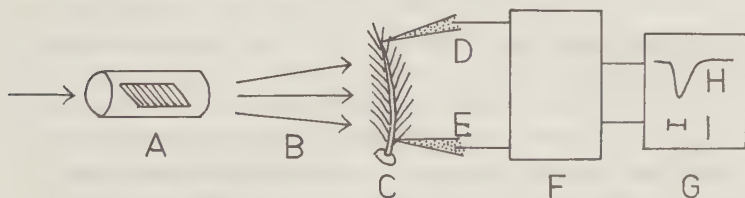
3.2. Der "Olfaktometer"-Test

"Olfaktometer" bestehen aus zwei oder mehreren parallel geschalteten Kammern, die mit hochgereinigten Luftströmen gleicher Strömungsgeschwindigkeit beschickt werden können. Bringt man nun verschiedene Testsubstanzen in die Luftströme, so haben in diesem Verhaltenstest die Insekten die Wahl zwischen den mit verschiedenen Substanzen belegten Kammern ²⁰⁾, im einfachsten Falle also die Wahl zwischen der Kammer, die den vermuteten Lockstoff enthält, und der Kontrollkammer ^{21) 22)} ("Leerkammer"). Damit gelingt sogar die Unterscheidung zwischen Lock- und Inhibitorwirkung einer chemischen Verbindung.

3.3. Elektrophysiologische Ableitungen

Noch während der Isolierung und Strukturaufklärung des Bombykols begann D.Schneider mit elektrophysiologischen Untersuchungen der Rezeptorzellen auf den Antennen des Seidenspinnermännchens²³⁾. Als Folge der Wechselwirkung zwischen Riechstoff und Riechzellen ändern sich die sogenannten Ruhepotentiale, die an den Zellmembranen zwischen Innen- und Außenseite nachweisbar sind. Die dabei entstehenden Impulse der Rezeptorzellen einer Antenne werden verstärkt und als Elektroantennogramm (EAG) aufgezeichnet.

Abb. 1: Schematischer Versuchsaufbau zur EAG-Messung



A Duftquelle (offenes Glasrohr mit bekannter Pheromonmenge auf einem Filterpapier), B definierter Duftstrom, C Antenne, D Meßelektrode, E indifferente Elektrode, F Verstärkerteil, G Oszillograph, H Elektroantennogramm, I Dauer der Reizeinwirkung.

Die hervorragende Bedeutung elektrophysiologischer Summenableitungen für die Pheromonforschung läßt sich durch mehrere Publikationen von Roelofs et al. belegen. Mittels einer weitgehend vereinfachten Meßanordnung²⁴⁾ nach obigem Prinzip (Abb. 1) in Kombination mit gaschromatographischen Analysen gelang es^{25) 26)}, die Struktur von

Pheromonen mit Duftdrüsenextrakten aus nur 50 (!) weiblichen Tierchen aufzuklären. Informationen über Kettenlänge und Art der funktionellen Gruppe lieferte anhand von Vergleichssubstanzen die Gaschromatographie, während die Bestimmung der Anzahl, Lage und sterischen Verknüpfung der vorhandenen Doppelbindungen mit gleichzeitig durchgeführten EAG-Messungen erfolgte.

Inzwischen ist die Methode der extrazellulären Ableitung von Insekten-Riechzellen im Arbeitskreis Schneider soweit verfeinert worden, daß mit Mikrokapillarelektroden die Nervenimpulse und das Rezeptorpotential einzelner Lockstoff-Rezeptorzellen quantitativ erfaßt werden können ¹⁹⁾ ²⁷⁾ ²⁸⁾ (elektrophysiologische Einzelzellableitung).

3.4. Freilandversuche

In der extrem hohen biologischen Aktivität der Pheromone liegt die Gefahr, daß eine isolierte Verbindung gar nicht den gesuchten Sexuallockstoff darstellt, sondern ihn nur in Spuren enthält (vgl. dazu Jacobson's Veröffentlichung des "Schwammspinner-Pheromons" ²⁹⁾ und ihren Widerruf ³⁰⁾). Beobachtungen im Arbeitskreis Roelofs zeigen, daß im Labortest aktive Substanzen sich im Freilandtest als unwirksam erweisen können ³¹⁾. Deshalb sollte als abschließender Test, der letztlich über die Brauchbarkeit eines synthetisierten Pheromons zur Schädlingsbekämpfung entscheidet, immer der Freilandversuch herangezogen werden, der allerdings schwer durchzuführen ist. Die erzielten Fangergebnisse sind nämlich wegen der vielen, bis heute bekannten und zum Teil nicht kontrollierbaren Einflüsse kaum reproduzierbar. Zu den naturge-

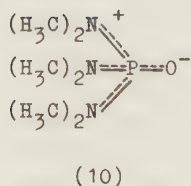
gegebenen Einflüssen zählen die Temperatur ³²⁾, die Tageszeit ³³⁾, das Alter der Tierchen ³⁴⁾ sowie die vorherrschenden Licht- ³⁵⁾ und Windverhältnisse ³⁶⁾. Aber auch die Art und Farbe der benützten Fallen ³⁷⁾ sowie die eingesetzte Pheromonmenge und ihre Verbreitung durch bestimmte Trägermaterialien ³⁷⁾ ³⁸⁾ bzw. Solventien ³⁹⁾ wirken sich auf die Zahl der gefangenen Tierchen aus.

Nicht zuletzt beeinflusst die Reinheit der eingesetzten Pheromonprobe wesentlich den Erfolg eines Freilandversuchs. Geringe, durch die Synthese eingeschleppte Verunreinigungen ⁴⁰⁾ können die Wirksamkeit eines Pheromons unter Umständen völlig blockieren, zuweilen rufen diesen Maskierungseffekt schon wenige Prozente eines unwirksamen geometrischen Isomeren ⁴¹⁾ hervor. Andererseits berichten in neuerer Zeit verschiedene Publikationen über Verbesserungen der Fangergebnisse durch synergistisch wirkende Beimengungen ⁴²⁾ ⁴³⁾ bzw. über die notwendige Anwesenheit zweier Pheromone für die biologisch aktive Wirkung sowohl im Labortest, als auch im Freilandversuch ⁴⁴⁾. Die mehrfach beobachteten Antagonismen und Synergismen bedürfen jedoch noch eingehender wissenschaftlicher Bestätigung.

II. REAKTIONEN VON PHOSPHINALKYLENEN IN HEXAMETHYL- PHOSPHORSÄURETRIAMID (HMPT) ALS SOLVENS

Die meisten der bisher in ihrer Konstitution gesicherten weiblichen Sexuallockstoffe enthalten (Z)-C=C-Doppelbindungen, wie zum Beispiel die Pheromone der zu den Familien der Noctuidae und Tortricidae (Ordnung Lepidoptera) gehörenden Arten *Trichoplusia ni* ((Z)-7-Dodecenylnyl-acetat) ⁴⁵⁾, *Spodoptera frugiperda* ((Z)-9-Tetradecenylnyl-acetat) ⁴⁶⁾ und *Argyrotaenia velutinana* ((Z)-11-Tetradecenylnyl-acetat) ⁴⁷⁾. Unter dem Aspekt systematischer Strukturabwandlungen bietet sich nach ²⁾ vor allem die Wittig'sche Carbonylolefinierung als das eleganteste Verfahren zur Einführung der Doppelbindung in derartige Verbindungen an. Die folgenden Abschnitte beschreiben deshalb die Ausarbeitung einer Methode, die stereoselektiv zu (Z)-Olefinen führt, präparativ einfach zu handhaben ist und gestattet, größere Mengen eines Pheromons für eventuelle Freilandversuche herzustellen.

1. HMPT als Reaktionsmedium für Carbonylolefinierungen, Autoxidationen und Alkylierungsreaktionen

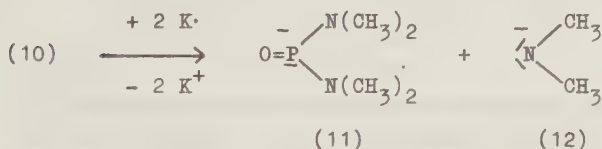


Unter den dipolaren aprotonischen Lösungsmitteln verdient das hexamethylsubstituierte Orthophosphorsäuretriamid $\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ (10) besondere Aufmerksamkeit. Über die Eigenschaften und Reaktionen dieses bis heute wenig gebräuchlichen

Lösungsmittels berichtet ausführlich H. Normant ⁴⁸⁾ in einem zusammenfassenden Artikel. Im Hinblick auf Phe-

romonsynthesen interessieren an diesem Solvens besonders der stark polare Charakter der P-O-Bindung und die symmetrische Verteilung der positiven Ladung über die P-N-Gruppierungen, die ein großes elektrisches Dipolmoment, eine hohe Elektronendichte am Sauerstoff und eine außergewöhnlich hohe Basizität bewirken. Wegen der damit verbundenen starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen kommt es in HMPT zu der gewünschten Beeinflussung des stereochemischen Verlaufs der Carbonylolefinierung (vgl. dazu die Arbeiten von Bergelson und Shemjakin ⁸⁾ ⁹⁾).

Die Reaktion von HMPT (10) mit Kalium, die über Radikalanionen (tiefblaue paramagnetische Lösung) in einem komplizierten Mechanismus ⁴⁸⁾ zu den Basen (11) und (12) (rotbraune diamagnetische Lösung ⁴⁹⁾) führt,



ermöglicht eine elegante und präparativ einfach durchzuführende Darstellung von Phosphinalkylenen aus quartären Phosphoniumsalzen. Weil das HMPT selbst bemerkenswert stabil gegen nukleophile Agentien ist, erweist es sich als ideales Medium für Reaktionen mit basischen bzw. nukleophilen Partnern, wie den Alkyliden-triphenylphosphoranen.

2. Carbonylolefinierungen in HMPT

Erste Versuche, Phosphinalkylene in HMPT unter Verwendung der Basen (11) und (12) herzustellen, erfolgten zu-

nächst mit dem einfacher zu handhabenden Natrium, doch sind die entstehenden blauen Lösungen so stabil, daß die Bildung der Basen (11) und (12) erst nach etwa 6 h einsetzt. Mit Kalium und HMPT dagegen dauert der Lösungsvorgang und das Entstehen der Basen nur ca. 1 - 3 h, dann kann die Basenlösung zur Phosphinalkylendarstellung verwendet werden. Das bei der Ylidbildung entstehende Dimethylamin wird im Wasserstrahlvakuum unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß abgezogen, wobei sich das Gleichgewicht zugunsten der Ylidbildung verschiebt. Im allgemeinen reicht deshalb vierstündiges Rühren der Ylidlösung aus, um die Reaktion zu vervollständigen.

Tabelle 1: Durchgeführte Wittig-Reaktionen in HMPT



Nr.	R ₁ =	Carbonylkomponente	Olefin	Ausbeute
2.1.1	-H	Cyclohexanon	Methylen-cyclohexan	69 %
2.1.2	-CH ₃	Benzaldehyd	1-Phenylpropen-(1)	55 %
2.1.3	-C ₂ H ₅	Propionaldehyd	Hexen-(3) ⁺	82 %
2.1.4	-n-C ₃ H ₇	Butyraldehyd	Octen-(4)	76 %
2.1.5	-C ₆ H ₅	Benzaldehyd	Stilben	84 %

⁺) als 3.4-Dibromhexan bestimmt.

Für die Durchführung der in Tabelle 1 genannten Wittig-Reaktionen waren mehrere Gründe ausschlaggebend. Zunächst sollte der experimentelle Nachweis für den störungsfreien Ablauf der Carbonylolefinierung in HMPT erbracht werden. Die Ausbeuten bewegen sich in dem für Wittig-Reaktionen üblichen Rahmen, sie zeigen jedoch eindeutig, daß beide Basen (11) und (12) zur Phosphinalkylenbildung befähigt sind. Darüber hinaus wurden mit Stilben, 1-Phenylpropen-(1) und Octen-(4) jeweils (Z,E)-Gemische synthetisiert, deren Auftrennung in die stereisch reinen Komponenten wichtige Aussagen über die Leistungsfähigkeit der neuen Methode liefert, den stereochemischen Ablauf der Wittig-Reaktion zu kontrollieren.

3. Autoxidation von Phosphinalkylenen in HMPT

Nach einer russischen Publikation ⁵⁰⁾ sollte sich die (Z)-Spezifität von Carbonylolefinierungen durch einen Ylid-Überschuß steigern lassen. Systematische Studien der Umsetzung von Phosphoranen mit Sauerstoff ⁵¹⁾ ergaben nun, daß diese als Autoxidation bezeichnete Reaktion bei Phosphinalkylenen mit Wasserstoffatomen am α -ständigen Kohlenstoff über eine intermediär gebildete Aldehydstufe zu symmetrischen Olefinen und Triphenylphosphinoxid führt. Die Carbonylkomponente wird also erst im Verlauf der Reaktion in kleinen Mengen und in gleichmäßiger Verteilung gebildet, sodaß fast während der gesamten Reaktionsdauer ein starker Ylid-Überschuß vorherrscht. Die Autoxidation ermöglicht daher eine besonders einfache Überprüfung einer eventuellen Steigerung der (Z)-Spezifität von Wittig-Reaktionen durch Arbeiten mit einem Ylid-Überschuß und erspart darüber hinaus die Synthese der benötigten Aldehydkompo-

nente. Das offenbar von Wallace ⁵²⁾ als Medium für Autoxidationsreaktionen eingeführte HMPT hat den Vorteil, gegenüber molekularem Sauerstoff äußerst stabil zu sein und ein gutes Gaslösungsvermögen zu besitzen. Zudem erhöht es durch seinen ausgeprägten polaren Charakter die Reaktionsgeschwindigkeit der vermutlich über einen ionischen Mechanismus ablaufenden Autoxidation ⁵³⁾.

Tabelle 2: Symmetrische Olefine durch Autoxidation von Phosphinalkylidenen



Nr.	R	Olefin	Ausbeute
2.2.1	-C ₆ H ₅	Stilben	70 %
2.2.2	-C ₂ H ₅	Hexen-(3) ⁺	70 %
2.2.3	-n-C ₃ H ₇	Octen-(4) ⁺	60 %
2.2.4	-n-C ₄ H ₉	Decen-(5)	48 %

⁺) Ausbeute über das Dibromid bestimmt.

Wie Tabelle 2 zeigt, liegen die Ausbeuten der Autoxidationsreaktionen etwas niedriger als die der entsprechenden Carbonylolefinierungen (vgl. dazu auch ⁵¹⁾).

4. Ringschlußreaktionen in HMPT

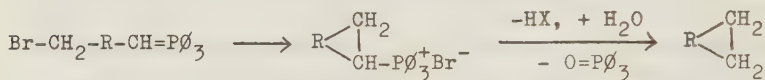
Die vorliegende Arbeit beschränkt sich zwar weitgehend auf die Synthese von einfach ungesättigten und unverzweigten Verbindungen mit Pheromonwirkung, gleichwohl sollten für später beabsichtigte Synthesen terpenartiger oder heterocyclischer Verbindungen (vgl. hierzu eine Zusammenfassung von K.Eiter ⁵⁴⁾) in HMPT Ringschlußreaktionen unter Verwendung von Phosphinalkylenen durchgeführt werden.

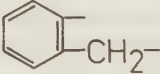
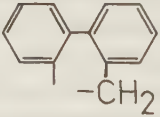
Nach Bestmann et al. ^{55) 56)} kann die Reaktion zwischen Phosphinalkylenen und Halogenverbindungen nicht nur intermolekular, sondern auch intramolekular unter Ringschluß verlaufen. Geeignete α,ω -Dibromide ergeben nämlich unter bestimmten Bedingungen mit Triphenylphosphin Monophosphoniumsalze, die zunächst in die entsprechenden Ylide übergeführt werden. Diese bilden dann durch intramolekulare C-Alkylierung cyclische Phosphoniumsalze, aus denen nach der Ylidbildung und anschließenden Hydrolyse die zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe dargestellt werden können.

Als Beispiele wurden ein 5-Ring- und ein 7-Ringschluß gewählt, da hier aus früheren Arbeiten ⁵⁶⁾ noch die Monophosphoniumsalze vorhanden waren, deren Darstellung im allgemeinen einen hohen Arbeitsaufwand erfordert. Die Reaktionsprodukte Indan und 1.2.3.4-Dibenzocycloheptadien-(1.3) fielen dabei in besseren Ausbeuten an als in ⁵⁶⁾ (Lit. Ausb. 42 % bzw. 41 %). Es ist denkbar, daß die Ursache dieser Ausbeuteerhöhung in der starken Wechselwirkung zwischen dem polaren Solvens HMPT und dem reagierenden Molekül zu suchen ist. Wegen der dadurch aufgebauten schützenden Solvathülle sollten die Monoylide bevorzugt intramolekular reagieren und unerwünschte Neben-

produkte durch die intermolekulare C-Alkylierung ausbleiben.

Tabelle 3: Ringschlußreaktionen durch intramolekulare C-Alkylierung in HMPT



Nr.	R =	Kohlenwasserstoff	Ausbeute
2.3.1		Indan	62 %
2.3.2		1.2.3.4-Dibenzo- cycloheptatrien(1.3)	57 %

Diese offensichtliche Bevorzugung der intramolekularen C-Alkylierung in HMPT berechtigte zu der Hoffnung, den Anwendungsbereich der Ringschlußmethode nach Bestmann und Kranz ⁵⁷⁾ zu erweitern. Diese kombinierte inter- und intramolekulare C-Alkylierung bei der Reaktion von α,ω -Dihalogenverbindungen mit Methylen-triphenylphosphoran gelang in HMPT als Solvens jedoch nicht.

5. Die (Z)-Selektivität von Carbonylolefinierungen in HMPT

Die höchste (Z)-Selektivität von Carbonylolefinierungen nach Wittig konnte bisher ausschließlich bei salzfrei durchgeführten Wittig-Reaktionen beobachtet werden ⁴⁾. Die unter II.2 und II.3 aufgeführten synthetisierten (Z.E)-Gemische einfacher Olefine wurden nun in dem stark polaren Solvens HMPT in Anwesenheit des bei der Ylidbildung entstehenden Salzes (KBr) dargestellt und anschließend in die sterisch reinen Komponenten zerlegt.

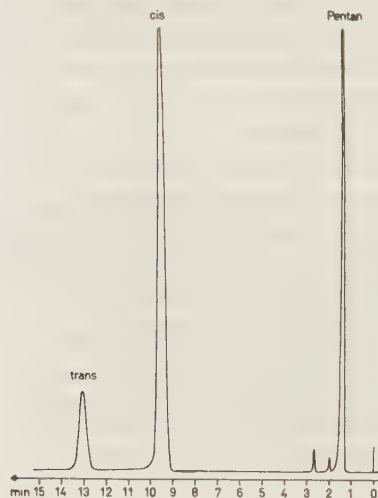
Die isomeren Stilbene ließen sich präparativ gut trennen, während die (Z.E)-Gemische der weiteren in Tabelle 4 genannten Olefine auf gaschromatographischem Wege analysiert werden mußten. Dazu konnte die von Schlosser und Christmann zur Trennung von (Z)- und (E)-Octen-(4) benutzte Säule (10 % Benzylcyanid und 3 % Silbernitrat) nicht benutzt werden, da sie nur bis 50°C belastbar und damit für die Trennung des (Z.E)-Decen-(5) ungeeignet ist. Deshalb wurde mit Erfolg eine Säulenfüllung, bestehend aus Chromosorb P AW, 10 % 1.2.3-Tris-(2'-cyanoäthoxy)-propan und 3 % Silbernitrat eingesetzt, die bis 120°C belastbar ist und die Olefine Octen-(4), Decen-(5) und 1-Phenylpropen-(1) gut in ihre Isomeren auftrennt. Erwartungsgemäß werden bei Octen-(4) und Decen-(5) auf der Silbernitratsäule die (Z)-Olefine länger als ihre (E)-Isomeren festgehalten. Eine Ausnahme bildet das 1-Phenylpropen-(1)-Gemisch. Entscheidend für die chromatographische Trennung der (Z.E)-Isomeren ist hier nicht die bessere Adsorption der (Z)-Konfiguration an der mit Silbernitrat dotierten Säulenfüllung, sondern die sich stark unterscheidenden Siedepunkte der Isome-

ren ((Z)-1-Phenylpropen-(1) mit $\text{Sdp}_{12} = 52^{\circ}\text{C}$,
(E)-1-Phenylpropen-(1) mit $\text{Sdp}_8 = 53^{\circ}\text{C}$ (58)).

Zur eindeutigen Zuordnung der gaschromatographisch aufgetrennten Substanzen wurden bei allen Gemischen die (E)-Konfigurationen durch Isomerisierung mit Bromwasserstoff angereichert, die erhaltenen Retentionszeiten verglichen und ein Gemisch aus unverändertem (Z.E)-Gemisch und teilweise umgelagertem (Z.E)-Olefin gemeinsam eingespritzt. Die erhaltenen Gaschromatogramme, deren Auswertung mit einem elektronischen Digitalintegrator erfolgte, sind in den nachfolgenden Abbildungen wiedergegeben.

Abb. 2: (Z.E)-1-Phenylpropen-(1)

a) cis-trans-1-Phenylpropen-1 86:14



b) trans-Form angereichert

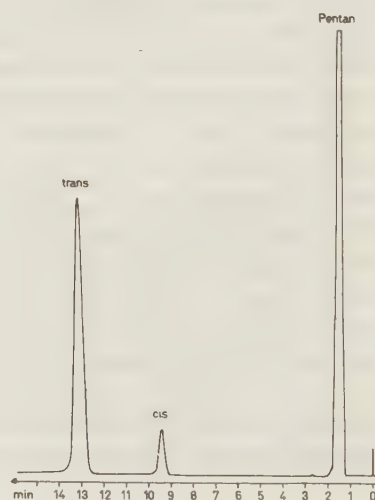


Abb. 3: (Z,E)-Octen-(4)

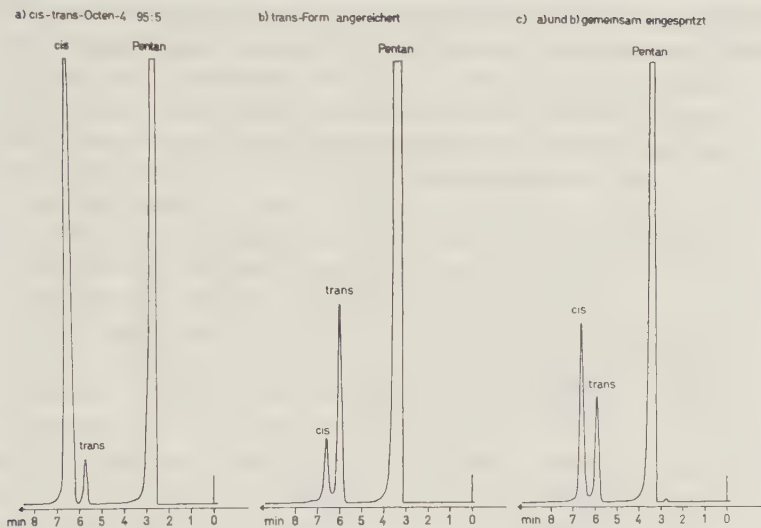
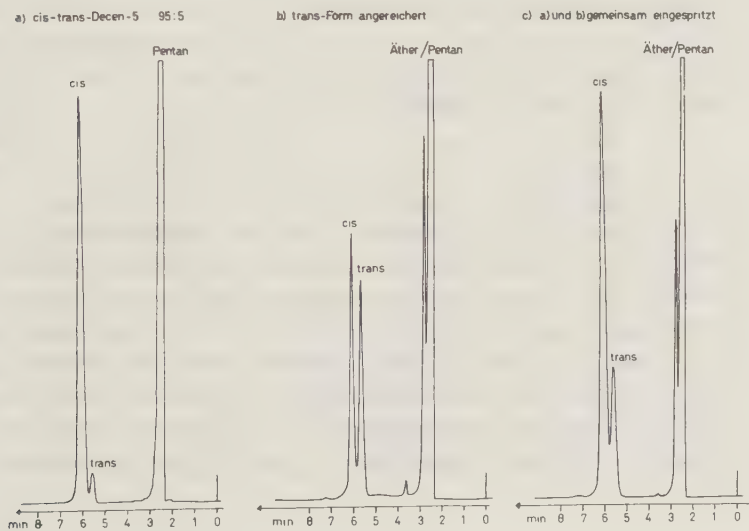


Abb. 4: (Z,E)-Decen-(5)



Die Ergebnisse der (Z.E)-Isomerentrennung sind in der nachfolgenden Tabelle übersichtlich zusammengefaßt und den Befunden von Schlosser und Christmann gegenübergestellt.

Tabelle 4: Carbonylolefinierungen in HMPT und im salzfreien Medium.

Nr.	Olefin	(Z.E)-Verhältnisse	
		in HMPT	salzfrei ⁴⁾
2.1.5	Stilben ^{a)}	47 : 53	44 : 53
2.2.1	Stilben ^{b)}	45 : 55	44 : 56
2.1.2	1-Phenylpropen-(1) ^{a)}	86 : 14	87 : 13
2.1.4	Octen-(4) ^{a)}	95 : 5	95 : 5
2.2.4	Decen-(5) ^{b)}	95 : 5	-----

a) durch Wittig-Reaktion dargestellt

b) durch Autoxidation dargestellt

Aus den angegebenen (Z.E)-Verhältnissen läßt sich ersehen, daß in HMPT die Kontrolle des stereochemischen Ablaufs der Wittig-Reaktion in Richtung (Z)-Olefin ebenso gewährleistet ist wie im salzfreien Medium. Die große Basizität, die hervorragenden Elektronendonatoreigenschaften und die hohe Polarisierbarkeit des HMPT garantieren nämlich eine vollständige Solvolyse des bei der Yliddarstellung gebildeten Salzes KBr⁵⁹⁾, sodaß das Entstehen des erythro-Betains und sein Zerfall in (Z)-Ole-

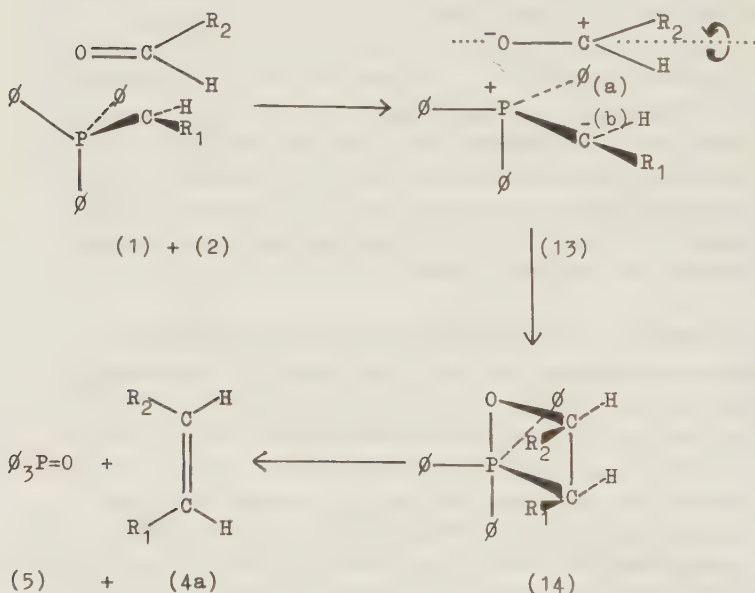
fin und Triphenylphosphinoxid störungsfrei ablaufen kann.

Eine weitere Steigerung der (Z)-Selektivität von Carbonylolefinierungen durch Ylidüberschuß und durch gleichmäßige Verteilung minimaler Aldehydmengen in der Reaktionslösung (Autoxidation eines Phosphorans) ist jedoch nicht mehr möglich. Ebenso mißlingen alle Versuche, unter Ausnutzung des von Bergelson und Shemjakin aufgefundenen (Z)-dirigierenden Baseneffekts ⁸⁾ die (Z)-Olefinbildung noch weiter zu fördern, denn die Reaktion zwischen Kalium und HMPT führt wie beschrieben zu einer Basenlösung, die das Diamidophosphit- (11) und das Dimethylamin-Anion (12) enthält. Bei der Deprotonierung von Phosphoniumsalzen reagiert aber zunächst die stärkere Base (12), sodaß bei größerem Basenüberschuß Reaktionen zwischen (11) und der Carbonylkomponente stattfinden. Ein stärkerer Basenüberschuß bei der Yliddarstellung aus quartären Phosphoniumsalzen ist deshalb unbedingt zu vermeiden.

Die bislang in der Literatur beschriebenen Erklärungen des stereochemischen Verlaufs der Carbonylolefinierung wurden bereits ausführlich in I.2. behandelt. Als Abschluß der durchgeführten Untersuchungen über den Verlauf von Wittig-Reaktionen in HMPT soll an dieser Stelle das Problem der stereoselektiven (Z)-Olefinierung erneut aufgegriffen werden. Nach einer Privatmitteilung von Lewis, Ramirez und Ugi in dem von Arora und Ugi ⁶⁰⁾ verfaßten Artikel über stereoselektive Olefinsynthesen ist eine Deutung des stereochemischen Ablaufs der Wittig'schen Carbonylolefinierung, die mit allen experimentellen Beobachtungen in Einklang steht, durchaus möglich, wenn die primäre Bildung eines erythro-Phosphoniumbetains aus einem orientierten Dipol-Assoziat des Ylids und der Carbonylverbindung angenommen wird. Diesen

wichtigen Beitrag zum Verständnis der Wittig-Reaktion haben die zitierten Autoren jedoch leider nicht weiter ausgeführt. Unter einem ähnlichen Aspekt soll deshalb der stereoselektive Mechanismus der Wittig-Reaktion an dieser Stelle zur Diskussion gestellt werden.

Schema 3: (Z)-Olefinierung unter Annahme eines orientierten Dipol-Assoziats zwischen Ylid und Aldehyd.



Bei Annäherung des Aldehyds (2) an den tetraedrisch konfigurierten Ylid-Phosphor (1) bildet sich zunächst das orientierte Dipol-Assoziat (13) mit pentakoordiniertem Phosphor (Angriff auf die Tetraederfläche, der Aldehyd

und Carbanionenteil in die erforderliche apical-äquatoriale Position bringt, aus der heraus eine Reaktion zwischen Ylid und Aldehyd erfolgen kann). Der raumerfüllende Substituent R_2 des Aldehyds (2) zeigt von den äquatorial angeordneten Phosphorliganden weg, während sich der Wasserstoff in die Lücke zwischen Phenylring (a) und α -Ylidkohlenstoff (b) schieben kann. Damit wird eine maximale Annäherung der Dipolmoleküle erreicht. Die daran anschließende C-C-Verknüpfung unter Ausbildung der Betainzwischenstufe kann nur erfolgen, wenn (2) 90° um seine O-C-Achse gedreht wird, wobei die in Schema 3 angegebene Drehrichtung sterisch begünstigt zum erythro-Betain führt, da hier der sperrige Rest R_2 vom Phenylring (a) weggedreht werden muß. Das erythro-Betain kann dann über das resultierende Vierring-Phosphoran (14) zu (Z)-Olefin (4a) und Triphenylphosphinoxid (5) weiterreagieren.

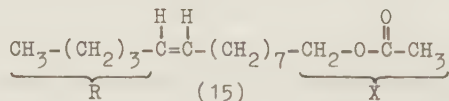
Im übrigen bringt Schlosser in ⁶¹⁾ ausführliche Literaturhinweise auf Reaktionen, bei denen unter kinetischer Kontrolle das thermodynamisch weniger stabile Isomere bevorzugt entsteht.

III. DARSTELLUNG VON VERBINDUNGEN MIT PHEROMONWIRKUNG

Die in II. ausgearbeitete Methode der stereoselektiven (Z)-Carbonylolefinierung in HMPT liefert zusammen mit dem erstmals bei der Darstellung des (Z)-9-Essigsäure-tetradecenyl-ester (15) von Bestmann et al.²⁾ beschriebenen Syntheseweg die entsprechende Grundlage für ein breit angelegtes Syntheseprogramm auf dem Gebiet der Lepidopteren-Pheromone.

1. Das Syntheseprogramm

Die bis jetzt veröffentlichten Arbeiten über Lockstoff-rezeptoren erlauben noch keine Aussagen über den Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Lockstoffmolekül und Rezeptor. Solche Aussagen könnten jedoch möglich werden, wenn es gelingt, das für den jeweiligen Rezeptor absolut wirksamste Molekül herauszufinden, dieses als optimale Kombination verschiedener Merkmale anzusehen und durch schrittweise Abänderungen den Beitrag der einzelnen Merkmale zur Wirksamkeit festzustellen. Da außer (15) noch mehrere nahe verwandte Alkenylester 45) 47) 54), ungesättigte Alkohole 15) und Carbonsäuren 62) sowie Epoxi-Verbindungen 63) 64) als Sexuallockstoffe beschrieben sind, lag es nahe, am (Z)-9-Essigsäure-tetradecenyl-ester diese systematischen Molekülvariationen vorzunehmen.



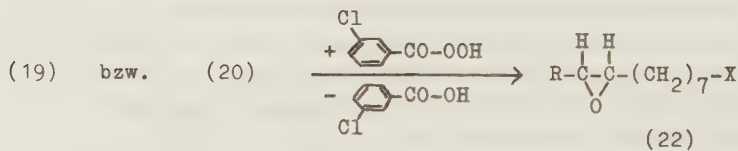
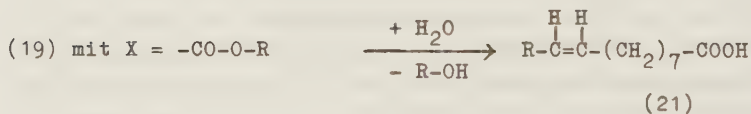
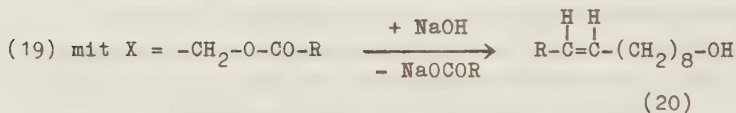
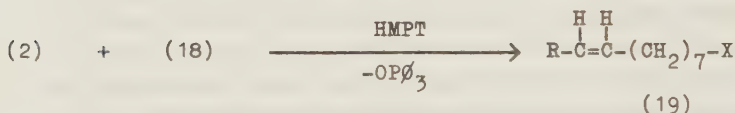
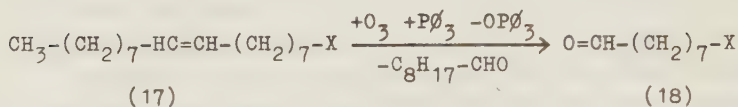
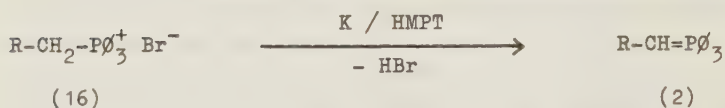
Um im elektrophysiologischen Test das vollständige Reak-

tionsspektrum des betreffenden Rezeptors zu erhalten, wurden bei unverändertem Molekülmittelteil (mit Fixierung der Doppelbindung in 9-Stellung) der Rest R, die Endgruppe X und die Polarität der Doppelbindung durch Epoxidierung variiert.

2. Das Syntheseverfahren

Wie in Schema 4 gezeigt, bietet sich als geeignetes Syntheseverfahren mit der entsprechenden Variationsbreite für die beabsichtigten Molekülabwandlungen von (15) die Carbonylolefinierung nach Wittig an ²⁾. Diese Reaktion verläuft nach den unter II. gesammelten Erfahrungen in HMPT als Solvens stereoselektiv zu (Z)-Olefinen, ohne daß der Anteil des (E)-Isomeren auf über 5 % maximal ansteigt. Die zur Gewinnung der Ylidkomponente (2) notwendigen korrespondierenden Phosphoniumsalze (16) erhält man durch Umsetzung der n-Alkylbromide mit Triphenylphosphin in Dimethylformamid. Die Variation der Endgruppe X gelingt über verschiedene Ester und Äther des Olylalkohols bzw. der Ölsäure (mit $X = -CH_2-O-CO-R$, $-CH_2-O-R$ und $-CO-O-R$) (17), die nach den üblichen Veresterungsverfahren leicht zugänglich sind. Diese ungesättigten Verbindungen werden dann der Ozonolyse unterworfen, die entstandenen Ozonide mit Triphenylphosphin reduktiv gespalten ^{65) 66)} und die für die Wittig-Reaktion benötigten Aldehydkomponenten (18) sorgfältig durch Destillation über eine Silberspiegelkolonne gereinigt. Nach dem hier geschilderten Verfahren synthetisierte Wittig-Produkte (19) dienen als Ausgangsmaterial für weitere Endgruppenabänderungen. So ergibt die vorsichtige alkalische Verseifung der Acetate (19) mit $X = -CH_2-O-CO-CH_3$) die zugrundeliegenden ungesättigten Al-

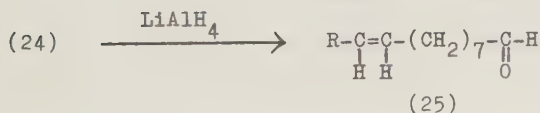
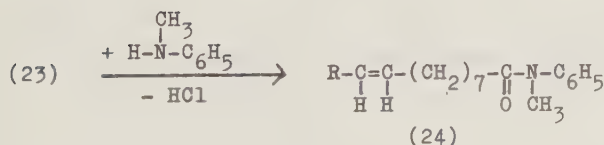
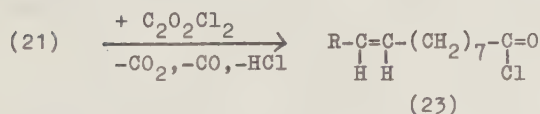
Schema 4: Syntheseverfahren zur Darstellung ungesättigter Ester, Alkohole, Carbonsäuren und Epoxide



kohole (20) (mit $X = -CH_2-OH$), während analog aus den Äthylestern (19) mit $X = -CO-O-C_2H_5$ die Carbonsäuren (21) (mit $X = -COOH$) freigesetzt werden. Sowohl die Acetate als auch die Alkohole (20) ergeben mit 3-Chlorperbenzoesäure die resultierenden (Z)-Epoxide (22).

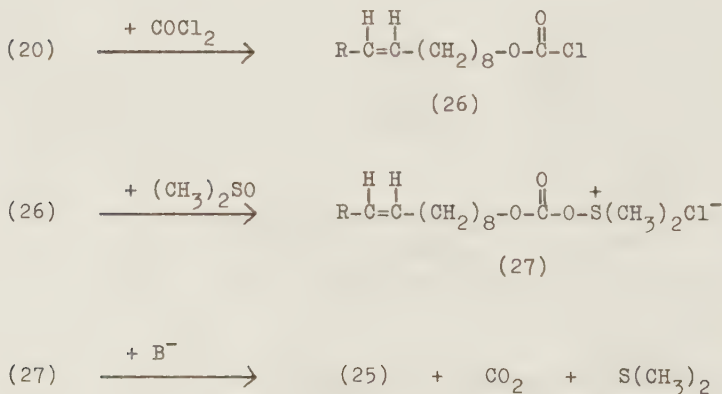
Schwierigkeiten bereitete die Synthese der (Z)-9-Alkenale-(1) (mit $X = -CH=O$), eine Stoffklasse, die seit der kürzlich erfolgten Veröffentlichung des (E)-11-Tetradecenal-(1) als Sexuallockstoff von *Choristoneura fumiferana* (Familie der Arctiidae, Ordnung Lepidoptera) durch Weatherston et al.⁶⁷⁾ eine besondere Bedeutung gewinnt.

Schema 5: Synthese der (Z)-9-Alkenale-(1) nach Weygand



Nach dem Syntheseweg in Schema 4 sind die (Z)-9-Carbonsäureäthylester (19) mit $X = -CO-O-C_2H_5$ in nur 2 Reaktionsschritten und in guten Ausbeuten zugänglich. Die anschließende Natriumalanat-Reduktion nach Zakharin et al.⁶⁸⁾ führt jedoch trotz Variation der angegebenen Reaktionsbedingungen (Alanatmenge, Lösungsmittel, Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur) nur zu einem Reaktionsgemisch, bestehend aus Carbonsäureäthylester, Alkenol-(1) und wenig Alkenal-(1). Durch Lithiumalanat-Reduktion von N-Methylaniliden (24) nach Weygand et al.⁶⁹⁾ (siehe Schema 5) fallen die erwünschten (Z)-9-Alkenale-(1) zwar in hohen Ausbeuten an, enthalten aber aufgrund der Massenspektren noch (24) und wenig Alkenol-(1) als Verunreinigungen. Als günstigster Syntheseweg zu den (Z)-9-Alkenalen-(1) (25) erwies sich deshalb eine Variante der Kornblum-Oxidation nach Barton et al.⁷⁰⁾, wie in Schema 6 skizziert.

Schema 6: Synthese der (Z)-9-Alkenale-(1) nach Barton



Die in 3 Reaktionsschritten zugänglichen Alkenole-(1) (20) können nach dieser Methode in einem einzigen Arbeitsgang zu den (Z)-9-Alkenalen-(1) (25) aufoxidiert werden. Die Reinigung von (25) über die Bisulfit-Addukte bedingt eine geringfügige Isomerisierung zur (E)-Verbindung (leichte Intensitätszunahme der (E)-C-H-out-of-plane-Schwingung bei 965 cm^{-1} im IR). Der in II.5 nachgewiesene Anteil an (Z)-Olefin von mindestens 95 % gilt deshalb für (25) nicht mehr.

3. Dargestellte Verbindungen

Die nach Schema 4, 5 und 6 synthetisierten Molekülabwandlungen von (15) werden in der nachfolgenden Übersicht aufgeführt und die ^1H -NMR-Spektren derjenigen Substanzen, die sich im elektrophysiologischen Test als besonders wirksam erwiesen haben, in den Abbildungen 5 bis 9 wiedergegeben.

Tabelle 5: Molekülabwandlungen von (15)

Nr.	Verbindung
7.1.1	(Z)-9-Ameisensäure-dodecenylester
7.1.2	(Z)-9-Ameisensäure-tridecenylester
7.1.3	(Z)-9-Ameisensäure-tetradecenylester
7.1.4	(Z)-9-Ameisensäure-pentadecenylester
7.1.5	(Z)-9-Ameisensäure-hexadecenylester

Fortsetzung Tabelle 5: Molekülumbwandlungen von (15)

Nr.	Verbindung
7.2.1	Essigsäure-decen-(9)-yl-ester
7.2.2	(Z)-9-Essigsäure-undecenylester
7.2.3	(Z)-9-Essigsäure-dodecenylester
7.2.4	(Z)-9-Essigsäure-tridecenylester
7.2.5	(Z)-9-Essigsäure-tetradecenylester
7.2.6	(Z)-9-Essigsäure-pentadecenylester
7.2.7	(Z)-9-Essigsäure-hexadecenylester
7.3.1	(Z)-9-Propionsäure-dodecenylester
7.3.2	(Z)-9-Propionsäure-tridecenylester
7.3.3	(Z)-9-Propionsäure-tetradecenylester
7.3.4	(Z)-9-Propionsäure-pentadecenylester
7.3.5	(Z)-9-Propionsäure-hexadecenylester
7.4.1	(Z)-9-Buttersäure-dodecenylester
7.4.2	(Z)-9-Buttersäure-tridecenylester
7.4.3	(Z)-9-Buttersäure-tetradecenylester
7.4.4	(Z)-9-Buttersäure-pentadecenylester
7.4.5	(Z)-9-Buttersäure-hexadecenylester
7.5.1	(Z)-9-Dodecensäure-(1)-methylester
7.5.2	(Z)-9-Tridecensäure-(1)-methylester
7.5.3	(Z)-9-Tetradecensäure-(1)-methylester

Fortsetzung Tabelle 5: Molekülumbwandlungen von (15)

Nr.	Verbindung
7.5.4	(Z)-9-Pentadecensäure-(1)-methylester
7.5.5	(Z)-9-Hexadecensäure-(1)-methylester
7.6.1	(Z)-9-Dodecensäure-(1)-äthylester
7.6.2	(Z)-9-Tridecensäure-(1)-äthylester
7.6.3	(Z)-9-Tetradecensäure-(1)-äthylester
7.6.4	(Z)-9-Pentadecensäure-(1)-äthylester
7.6.5	(Z)-9-Hexadecensäure-(1)-äthylester
7.7.1	(Z)-9-Dodecenyl-methyl-äther
7.7.2	(Z)-9-Tridecenyl-methyl-äther
7.7.3	(Z)-9-Tetradecenyl-methyl-äther
7.7.4	(Z)-9-Pentadecenyl-methyl-äther
7.7.5	(Z)-9-Hexadecenyl-methyl-äther
7.8.1	(Z)-9-Dodecenyl-äthyl-äther
7.8.2	(Z)-9-Tetradecenyl-äthyl-äther
7.8.3	(Z)-9-Hexadecenyl-äthyl-äther
8.1.1	Decen-(9)-ol-(1)
8.1.2	(Z)-9-Undecenol-(1)
8.1.3	(Z)-9-Dodecenol-(1)
8.1.4	(Z)-9-Tridecenol-(1)

Fortsetzung Tabelle 5: Molekülumbwandlungen von (15)

Nr.	Verbindung
8.1.5	(Z)-9-Tetradecenol-(1)
8.1.6	(Z)-9-Pentadecenol-(1)
8.1.7	(Z)-9-Hexadecenol-(1)
8.2.1	(Z)-9-Dodecensäure-(1)
8.2.2	(Z)-9-Tridecensäure-(1)
8.2.3	(Z)-9-Tetradecensäure-(1)
8.2.4	(Z)-9-Pentadecensäure-(1)
8.2.5	(Z)-9-Hexadecensäure-(1)
8.3.1	Essigsäure-9.10-oxido-decanyl-ester
8.3.2	(Z)-Essigsäure- 9.10-oxido-undecanyl-ester
8.3.3	(Z)-Essigsäure- 9.10-oxido-dodecanyl-ester
8.3.4	(Z)-Essigsäure- 9.10-oxido-tridecanyl-ester
8.3.5	(Z)-Essigsäure- 9.10-oxido-tetradecanyl-ester
8.3.6	(Z)-Essigsäure- 9.10-oxido-pentadecanyl-ester
8.3.7	(Z)-Essigsäure- 9.10-oxido-hexadecanyl-ester
8.4.1	9.10-Oxido-decanol-(1)
8.4.2	(Z)-9.10-Oxido-undecanol-(1)
8.4.3	(Z)-9.10-Oxido-dodecanol-(1)
8.4.4	(Z)-9.10-Oxido-tridecanol-(1)
8.4.5	(Z)-9.10-Oxido-tetradecanol-(1)

Fortsetzung Tabelle 5: Molekülumbwandlungen von (15)

Nr.	Verbindung
8.4.6	(Z)-9.10-Oxido-pentadecanol-(1)
8.4.7	(Z)-9.10-Oxido-hexadecanol-(1)
9.2.2.1	(Z)-9-Dodecanal-(1)
9.2.2.2	(Z)-9-Tetradecanal-(1)

Als Ergänzung zu den in IV. ausführlich beschriebenen ^1H -NMR-Spektren aller in Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen wurden die nachfolgenden Beispiele ausgewählt.

Abb. 5: ^1H -NMR-Spektrum des (Z)-9-Ameisensäure-tetradecenyl-esters 7.1.3

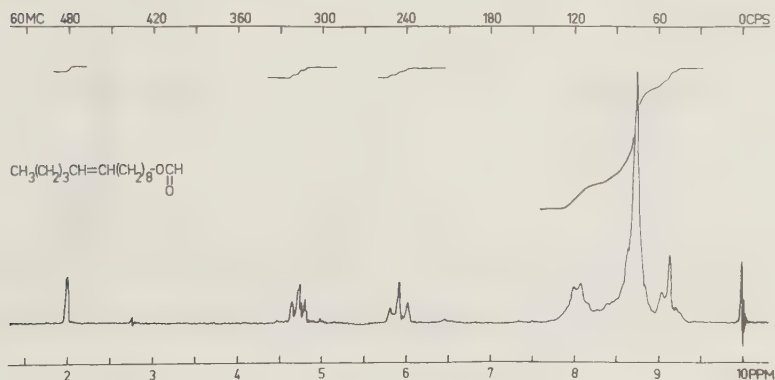


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum des (Z)-9-Essigsäure-tetra-decenyl-esters 7.2.5

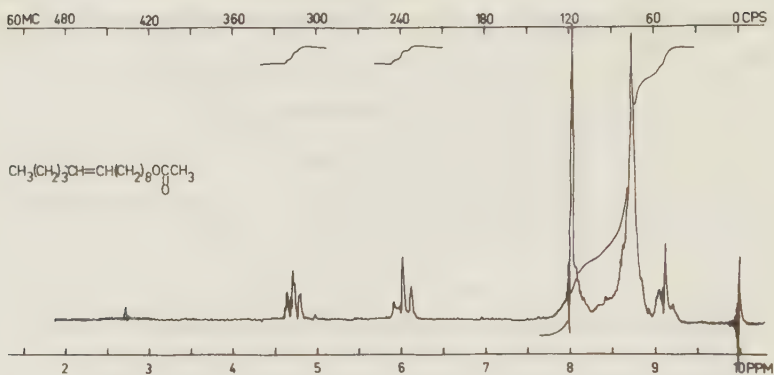


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum des (Z)-9-Dodecensäure-(1)-äthylesters 7.6.1

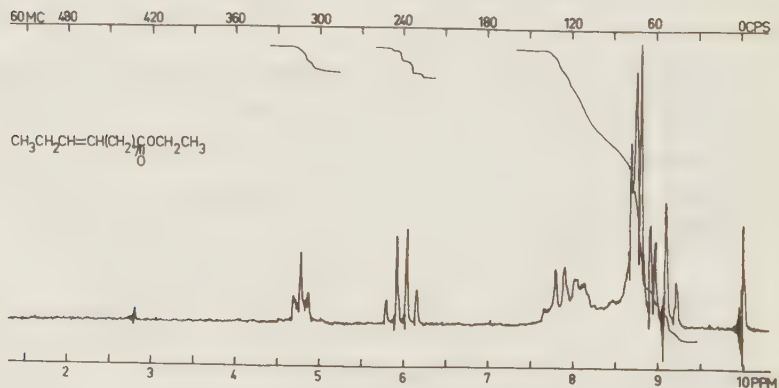


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum des (Z)-9-Tetradecenol-(1)
8.1.5

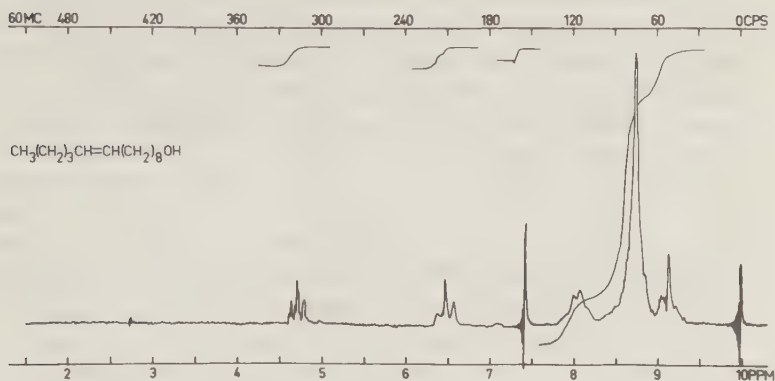
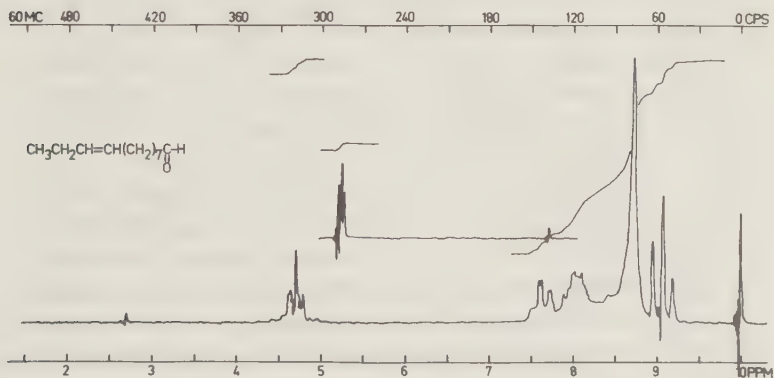


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum des (Z)-9-Dodecenal-(1) 9.2.2.1



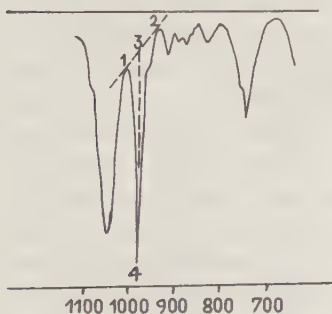
Bemerkenswert an den spektroskopischen Daten der Verbindungen aus Tabelle 5 und von besonderer Bedeutung für die Strukturaufklärung unbekannter Sexuallockstoffe ist die Tatsache, daß bei sämtlichen Molekülumbwandlungen im Massenspektrometer die Endgruppe bevorzugt abgespalten wird. Als Base-Peak B (100 % Intensität) tritt deshalb immer das in Tabelle 6 aufgeführte Molekülfragment M-Y auf.

Tabelle 6: Bevorzugte Fragmentierung der synthetisierten Molekülumbwandlungen von (15)

Nr.	Verbindung	abgespaltene Endgruppe Y	Base-Peak B = M - Y
7.1	Ameisensäureester	HCOOH (46)	B = M - 46
7.2	Essigsäureester	CH ₃ -COOH (60)	B = M - 60
7.3	Propionsäureester	C ₂ H ₅ -COOH (74)	B = M - 74
7.4	Buttersäureester	C ₃ H ₇ -COOH (88)	B = M - 88
7.5	Carbonsäuremethylester	CH ₃ -OH (32)	B = M - 32
7.6	Carbonsäureäthylester	C ₂ H ₅ -OH (46)	B = M - 46
7.7	Methyläther	CH ₃ -OH (32)	B = M - 32
7.8	Äthyläther	C ₂ H ₅ -OH (46)	B = M - 46

Die 95 % (Z)-Selektivität der Wittig-Reaktion in HMPT, die in II.5 ja nur an einfachen, leicht in ihre Isomeren auftrennbaren Olefinen bestimmt wurde, ließ sich am Beispiel des (Z)-9-Essigsäure-tetradecenyl-esters für Verbindungen vom Typ (15) durch quantitative IR-Spektroskopie abschätzen. Die dazu benötigten reinen Isomeren stellte P.Range zur Verfügung (zur Isomeren-trennung vgl. ⁶⁵). Wie Abb. 11 zeigt, diente zur Bestimmung des (Z)-Anteils die C-H-Valenzschwingung bei 3007 cm^{-1} , für die des (E)-Anteils die C-H-out-of-plane-Schwingung bei 968 cm^{-1} . Die Auswertung der IR-Messungen erfolgte nach der "base-line"-Methode ^{65) 71) 72)}. Als "base-line" bezeichnet man die Verbindungslinie zwischen den nächstliegenden Punkten maximaler Durchlässigkeit im Spektrum (1 und 2 in Abb. 10).

Abb. 10: Auswertung von Abb. 11 nach der "base-line"-Methode am Beispiel der (E)-Bande bei 968 cm^{-1}



$$D = 100 - A \quad (a)$$

$$E = 2 - \log D \quad (b)$$

$$c (\%) = \frac{E_{c,t}}{E_g} \cdot 100 \quad (c)$$

Die Absorption A ergibt sich durch Ausmessen der Strecke $\overline{34}$. Nach den Gleichungen (a) und (b) errechnen sich die Extinktionen für das Isomerengemisch (E_g) und für die reinen (Z)- und (E)-Verbindungen (E_c bzw. E_t), die in Gleichung (c) eingesetzt unmittelbar die Isomerenanteile c in % ergeben.

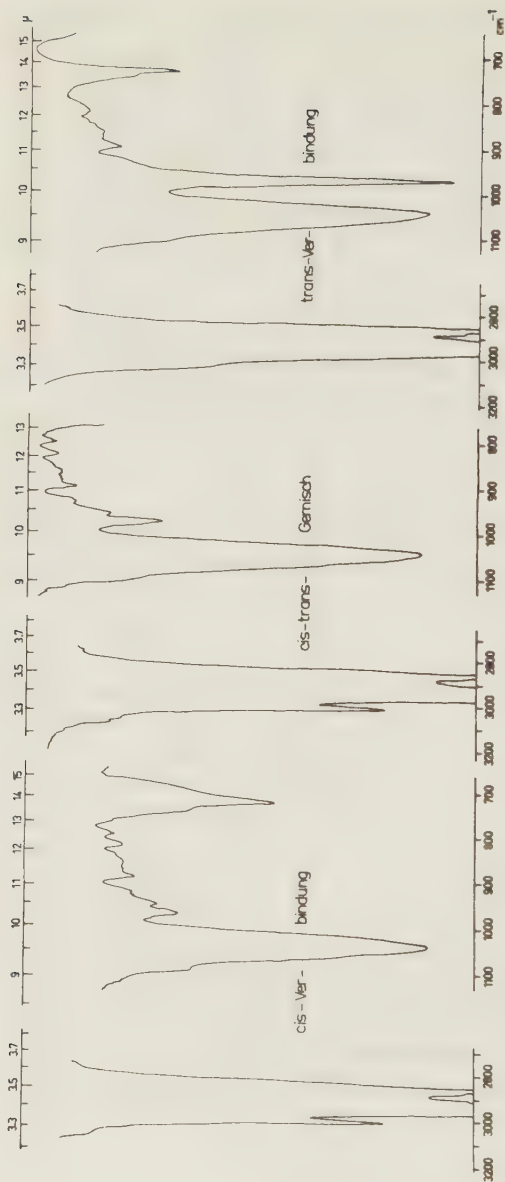


Abb. 11: (Z)-9-Essigsäure-tetradecenyl-ester 7.2.5, reine (Z)-Verbindung, (Z,E)-Gemisch und reine (E)-Verbindung

Die Auswertung erfolgte nach Abb. 10 und ergab nach Korrektur der bei ca. 965 cm^{-1} schon vorhandenen Grundextinktion 95 % (Z)-Ester und 4 % (E)-Ester.

4. Elektrophysiologische Wirksamkeitsbestimmungen 73)

Die von E. Priesner, Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie in Seewiesen, durchgeführten elektrophysiologischen Wirksamkeitsbestimmungen der Molekülabwandlungen von (15) mit Hilfe der Summenableitung (Elektroantennogramme) erfolgte bei allen untersuchten Schmetterlingsarten mit der in Abb. 1 (I.3.3) schematisch angegebenen Versuchsanordnung. Während Schneider et al. ⁷⁴⁾ für das Bombykol durch Tritiummarkierung den Zusammenhang zwischen Reizgebung (über eine definierte Reizquelle auf die präparierte Antenne gerichteter Duftstrom bekannter Größe und Dauer) und Zahl der an der Antenne absorbierten Moleküle ermitteln konnten, stehen analoge Bestimmungen für die in Tabelle 5 aufgeführten Testsubstanzen noch aus. Deshalb mußten alle EAG-Messungen auf die Substanzmenge der Reizquelle bei identischer Reizanordnung bezogen werden. Diese Reizquellenbeladungen erfaßten einen Bereich von 10^{-5} bis 10^3 μg und wurden in aufsteigender Konzentration verwendet. Gewertet wurde stets die Amplitude des während der Reizsekunde ausgelösten Antennogramms, die entsprechend der zeitlichen und interindividuellen Schwankungen der Antwort der Antennenpräparate auf Standard-Testreize korrigiert wurde. Die Wirksamkeit der Testsubstanzen läßt sich somit durch die Reizquellenbeladung angeben, die bei unveränderter Reizanordnung amplitudengleiche EAG-Antworten auslösen (Intensitätskennlinien). Um einen unmittelbaren Vergleich sämtlicher Zahlenwerte auch zwischen den Arten zu ermöglichen, ist bei allen Arten der Wert für den arteigenen Lockstoff einheitlich auf 0.001 μg angesetzt. Für einen schnellen Wirksamkeitsvergleich zahlreicher Testsubstanzen erwies es sich als günstig, das Kennlinienfeld in Tabellenform zu überführen (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Wirksamkeiten (7)-9-ungesättigter Verbindungen mit systematisch veränderter Kohlenstoffkette von 12 C bis 16 C für Lockstoffrezeptoren von 24 Noctuiden-Arten in µg Reizquellenbeladung

Verbindung Nr.	Kettenlänge	Cucullia umbra-tica	Hyssia caver-nosa	Polia nana	Polia pisi
Formiate					
7.1.1	12 C	0.3	0.3	0.3	0.3
7.1.2	13 C	0.1	0.1	0.1	0.1
7.1.3	14 C	0.01	0.01	0.01	0.03
7.1.4	15 C	0.1	0.1	0.1	0.3
7.1.5	16 C	0.3	0.3	0.3	1
Acetate					
7.2.3	12 C	0.03	0.03	0.03	0.01
7.2.4	13 C	0.01	0.01	0.01	0.003
7.2.5	14 C	0.001	0.001	0.001	0.001
7.2.6	15 C	0.01	0.01	0.01	0.01
7.2.7	16 C	0.03	0.1	0.1	0.03
Propionate					
7.3.1	12 C	0.3	0.3	1	0.1
7.3.2	13 C	0.1	0.1	0.3	0.03
7.3.3	14 C	0.01	0.01	0.03	0.01
7.3.4	15 C	0.1	0.1	0.3	0.1
7.3.5	16 C	0.3	0.3	1	0.3
Butyrate					
7.4.1	12 C	0.3	0.3		0.1
7.4.2	13 C	0.1	0.1	1	0.1
7.4.3	14 C	0.01	0.01	0.1	0.03
7.4.4	15 C	0.1	0.1	1	0.1/0.3
7.4.5	16 C	0.3	0.3		0.3
Äthylester					
7.6.1	12 C	0.3			
7.6.2	13 C	0.1			
7.6.3	14 C	0.01			
7.6.4	15 C	0.1			
7.6.5	16 C	0.3			
Alkohole					
8.1.3	12 C	0.3	0.3	3	0.3
8.1.4	13 C	0.1	0.1	1	0.1
8.1.5	14 C	0.01	0.01	0.1	0.03
8.1.6	15 C	0.1	0.1	1	0.3
8.1.7	16 C	0.3	0.3	3	1

Fortsetzung Tabelle 7: Wirksamkeiten (Z)-9-ungesättigter Verbindungen mit systematisch veränderter Kohlenstoffkette von 12 C bis 16 C für Lockstoffrezeptoren von 24 Noctuiden-Arten in µg Reizquellenbeladung

Verbindung Nr.	Kettenlänge	Ceras-tis rubri-cosa	Spodop-tera frugi-perda	Pachet-ra fulmi-nea	Axylia putris
Formiate					
7.1.1	12 C	0.3	0.3	0.1	0.3
7.1.2	13 C	0.1	0.1	0.1	0.1
7.1.3	14 C	0.03	0.03	0.03	0.1
7.1.4	15 C	0.1	0.1	0.1	0.1
7.1.5	16 C	1	0.3	0.1	0.3
Acetate					
7.2.3	12 C	0.03	0.03	0.03	0.1
7.2.4	13 C	0.01	0.01	0.03	0.03
7.2.5	14 C	0.003	0.003	0.01	0.01
7.2.6	15 C	0.01	0.01	0.03	0.03
7.2.7	16 C	0.03	0.1	0.03	0.1
Propionate					
7.3.1	12 C	0.3	0.3	0.3	0.3
7.3.2	13 C	0.1	0.1	0.3	0.1
7.3.3	14 C	0.03	0.03	0.1	0.1
7.3.4	15 C	0.1	0.1	0.3	0.1
7.3.5	16 C		0.3	0.3	0.3
Butyrate					
7.4.1	12 C		0.3	1	0.3
7.4.2	13 C	1	0.1	1	0.1
7.4.3	14 C	0.3	0.03	0.3	0.1
7.4.4	15 C	1	0.1	1	0.1
7.4.5	16 C		0.3	1	0.3
Äthylester					
7.6.1	12 C		0.1	0.3	1
7.6.2	13 C		0.1	0.3	1
7.6.3	14 C		0.3	0.1	0.3
7.6.4	15 C		1	0.3	1
7.6.5	16 C		3	0.3	1
Alkohole					
8.1.3	12 C	3	1	0.3	0.3
8.1.4	13 C	1	0.3	0.3	0.1
8.1.5	14 C	0.1	0.1	0.1	0.03
8.1.6	15 C	1	0.3	0.3	0.1
8.1.7	16 C	3	3	0.3	0.3

Fortsetzung Tabelle 7: Wirksamkeiten (Z)-9-ungesättigter Verbindungen mit systematisch veränderter Kohlenstoffkette von 12 C bis 16 C für Lockstoffrezeptoren von 24 Noctuiden-Arten in µg Reizquellenbeladung

Verbindung Nr.	Kettenlänge	Demas coryli	Ochropleura plecta	Rusina tenebrosa	Acronycta auricomma
Formiate					
7.1.1	12 C	0.1	3	0.3	0.3
7.1.2	13 C	0.1	1	0.3	0.03
7.1.3	14 C	0.1	0.3	0.1	0.003
7.1.4	15 C	0.3	1	0.3	0.03
7.1.5	16 C	3	3	1	0.3
Acetate					
7.2.3	12 C	0.03	1	0.3	1
7.2.4	13 C	0.03	0.3	0.3	0.1
7.2.5	14 C	0.03	0.1	0.1	0.01
7.2.6	15 C	0.1	0.3	0.3	0.1
7.2.7	16 C	1	1	1	1
Propionate					
7.3.1	12 C	0.3	3	0.3	3
7.3.2	13 C	0.1	1	0.3	1
7.3.3	14 C	0.1	0.3	0.03	0.1
7.3.4	15 C	0.3	1	0.3	1
7.3.5	16 C		3	1	3
Butyrate					
7.4.1	12 C	0.3	3	0.1	3
7.4.2	13 C	0.3	3	0.1	3
7.4.3	14 C	0.3	1	0.003	1
7.4.4	15 C	1	3	0.1	3
7.4.5	16 C		3	0.3	
Äthylester					
7.6.1	12 C	3	3	0.3	0.1
7.6.2	13 C	1	3	0.1	0.1
7.6.3	14 C	1	1	0.01	0.03
7.6.4	15 C	1	3	0.1	0.3
7.6.5	16 C	3	10	0.3	1
Alkohole					
8.1.3	12 C	1	3	0.3	0.3
8.1.4	13 C	1	3	0.3	0.03
8.1.5	14 C	1	1	0.1	0.003
8.1.6	15 C	3	3	1	0.03
8.1.7	16 C		10	3	0.3

Fortsetzung Tabelle 7: Wirksamkeiten (Z)-9-ungesättigter Verbindungen mit systematisch veränderter Kohlenstoffkette von 12 C bis 16 C für Lockstoffrezeptoren von 24 Noctuiden-Arten in µg Reizquellenbeladung

Verbindung Nr.	Kettenlänge	Euplexia lucipara	Orrhodia fragariae	Meristis trigrammica	Cucullia artemisiae
Formiate					
7.1.1	12 C	1	3	1	0.1
7.1.2	13 C	0.1	0.3	0.1	0.03
7.1.3	14 C	0.01	0.01	0.03	0.003
7.1.4	15 C	0.1	0.1	0.3	0.03
7.1.5	16 C	0.3	0.1	1	0.3
Acetate					
7.2.3	12 C		3	0.3	0.1
7.2.4	13 C	0.3	1	0.1	0.03
7.2.5	14 C	0.03	0.1	0.03	0.003
7.2.6	15 C	0.3	1	0.3	0.03
7.2.7	16 C	1	1	0.3	0.3
Propionate					
7.3.1	12 C		3	3	0.3
7.3.2	13 C	1		0.3/1	0.1
7.3.3	14 C	0.1	0.3	0.1	0.01
7.3.4	15 C	1		1	0.1
7.3.5	16 C		3	3	1
Butyrate					
7.4.1	12 C		3		
7.4.2	13 C	1			
7.4.3	14 C	0.3	0.3	0.3	
7.4.4	15 C	3			
7.4.5	16 C		3	3	
Äthylester					
7.6.1	12 C				
7.6.2	13 C				
7.6.3	14 C				
7.6.4	15 C				
7.6.5	16 C				
Alkohole					
8.1.3	12 C	3	3	0.1	0.03
8.1.4	13 C	1	1	0.03	0.01
8.1.5	14 C	0.3	0.03	0.01	0.001
8.1.6	15 C	1	0.3	0.1	0.01
8.1.7	16 C	3	0.3	0.3	0.1

Fortsetzung Tabelle 7: Wirksamkeiten (Z)-9-ungesättigter Verbindungen mit systematisch veränderter Kohlenstoffkette von 12 C bis 16 C für Lockstoffrezeptoren von 24 Noctuiden-Arten in µg Reizquellenbeladung

Verbindung Nr.	Kettenlänge	Monima gothica	Agrotis exclamationis	Trichoplusia	Actinotia polyodon
Formiate					
7.1.1	12 C	3	3	0.3	0.3
7.1.2	13 C	1	1	0.3	0.3
7.1.3	14 C	0.1	0.3	0.1	0.1
7.1.4	15 C	1	0.3	1	0.1
7.1.5	16 C	10	1	3	0.3
Acetate					
7.2.3	12 C	0.1	0.1	0.03	0.1
7.2.4	13 C		0.03	0.03	0.03
7.2.5	14 C	0.01	0.01	0.01	0.01
7.2.6	15 C	0.1	0.03	0.1	0.03
7.2.7	16 C	1	0.1	0.3	0.1
Propionate					
7.3.1	12 C	1	1	1	0.3
7.3.2	13 C	0.3	0.3	1	0.1
7.3.3	14 C	0.1	0.1	0.3	0.03
7.3.4	15 C	0.3	0.3	3	0.1
7.3.5	16 C	3	1	3	1
Butyrate					
7.4.1	12 C	1	1	3	0.1
7.4.2	13 C	1	1	3	0.1
7.4.3	14 C	0.1	0.3	1	0.03
7.4.4	15 C	1	1	1	0.1/0.3
7.4.5	16 C			3	1
Äthylester					
7.6.1	12 C	1	0.3/1	0.3	
7.6.2	13 C	1	0.3	0.3	
7.6.3	14 C	1	0.1	0.1	
7.6.4	15 C	3	1	1	
7.6.5	16 C	10		3	
Alkohole					
8.1.3	12 C	3	3	1	1
8.1.4	13 C	1	1	1	0.3
8.1.5	14 C	0.1	0.3	0.3	0.1
8.1.6	15 C	1	1	3	0.3
8.1.7	16 C	3/10	3	3	1

Fortsetzung Tabelle 7: Wirksamkeiten (Z)-9-ungesättigter Verbindungen mit systematisch veränderter Kohlenstoffkette von 12 C bis 16 C für Lockstoffrezeptoren von 24 Noctuiden-Arten in µg Reizquellenbeladung

Verbindung Nr.	Kettenlänge	Amathes c-nigrum	Scoto- gramma tri- folii	Demas coryli	Ochro- pleura plecta
Formiate					
7.1.1	12 C	0.3	0.3	0.1	3
7.1.2	13 C	0.3	0.1	0.1	1
7.1.3	14 C	0.1	0.03	0.1	0.3
7.1.4	15 C	0.1	0.1	0.3	1
7.1.5	16 C	0.1	0.1	3	3
Acetate					
7.2.3	12 C	0.1	0.1	0.03	1
7.2.4	13 C	0.1	0.03	0.03	0.3
7.2.5	14 C	0.03	0.01	0.03	0.1
7.2.6	15 C	0.03	0.03	0.1	0.3
7.2.7	16 C	0.03	0.03	1	1
Propionate					
7.3.1	12 C	1	0.3	0.3	3
7.3.2	13 C	0.3	0.1	0.1	1
7.3.3	14 C	0.1	0.03	0.1	0.3
7.3.4	15 C	0.3	0.1	0.3	1
7.3.5	16 C	0.3	0.1		3
Butyrate					
7.4.1	12 C	0.3		0.3	3
7.4.2	13 C	0.3	0.3	0.3	3
7.4.3	14 C	0.1	0.1	0.3	1
7.4.4	15 C	0.3	0.3	1	3
7.4.5	16 C	0.3	0.3		3
Äthylester					
7.6.1	12 C	0.3	1	3	3
7.6.2	13 C	0.1	0.3	1	3
7.6.3	14 C	0.03	0.1	1	1
7.6.4	15 C	0.1	0.3	1	3
7.6.5	16 C	0.1	1	3	10
Alkohole					
8.1.3	12 C	0.3	1	1	3
8.1.4	13 C	0.3	0.3	1	3
8.1.5	14 C	0.1	0.1	1	1
8.1.6	15 C	0.3	0.3	3	3
8.1.7	16 C	0.3	0.3		10

In der tabellarischen Übersicht abgestufter Elektroantennogramm-Wirksamkeiten der dargestellten Verbindungen auf Männchen von 24 Arten der Familie Noctuidae (Eulenfalter) sind nur solche Arten aufgenommen, deren Lockstoff entweder bekannt ist oder für die sich über indirekte Verfahren zumindest starke Anhaltspunkte für die Struktur des Lockstoffs ergaben. Da eine Verkürzung der Kettenlänge unter C 12 und eine Verlängerung über C 16 hinaus bei allen bisher untersuchten Noctuiden-Arten einen starken weiteren Abfall der Elektroantennogramm-Wirksamkeit zur Folge hat, fehlen die Verbindungen (Tabelle 5) 7.2.1 und 7.2.2 ebenso wie die sich als unwirksam erweisenden Carbonsäuren 8.2.1 bis 8.2.5 und Epoxi-Verbindungen 8.3.1 bis 8.3.7 und 8.4.1 bis 8.4.7 in Tabelle 7. Die Carbonsäure-methylester 7.5.1 bis 7.5.5, Methyl- 7.7.1 bis 7.7.5 und Äthyl-äther 7.8.1 bis 7.8.3 sowie die (Z)-9-Alkenale-(1) 9.2.2.1 und 9.2.2.2 konnten für die nur während der Flugzeit der Schmetterlinge möglichen elektrophysiologischen Wirksamkeitsbestimmungen nicht mehr rechtzeitig synthetisiert werden und sind daher in Tabelle 7 noch nicht berücksichtigt.

Dennoch lassen sich aus der Fülle von Intensitätskennlinien bereits erste Ergebnisse ablesen. Tabelle 7 demonstriert unter anderem:

- a) den Einfluß der Verlängerung bzw. Verkürzung des Pheromons unter Beibehaltung der Endgruppe und der Lage der Doppelbindung (Variation von R in (15)).
 - b) den Einfluß von Endgruppenvariationen bei gleichbleibender Doppelbindungsposition und unveränderter Kettenlänge.
- a) Von dem bei *Cucullia umbratica*, *Hyssia cavernosa*, *Polia nana*, *Polia pisi* und *Cucullia artemisiae* mit 0.001 µg wirksamsten Molekül (vermutlicher arteigener Lockstoff)

ausgehend, führt eine Verlängerung oder Verkürzung der Kohlenstoffkette um 1 C-Atom zu einem schrittweisen Wirkungsabfall um den Faktor 3 oder 10. Bei allen 5 Arten erfolgen diese Änderungen "symmetrisch", d.h. Verlängerungen wirken sich in etwa demselben Grad aus wie Verkürzungen. Dies ist auch bei nahezu allen anderen Arten erkennbar (besonders klar z.B. bei *Acronycta auricomma*). Zudem zeigt Tabelle 7 eindeutig, daß in der Reihe der (Z)-9-ungesättigten Verbindungen unabhängig von der Endgruppe stets die Substanz mit der C-14-Kette die größte Wirksamkeit aufweist (Ausnahme *Demas coryli*).

b) Für die Reihe der (Z)-9-ungesättigten Verbindungen mit einer Kettenlänge von C 12 bis C 16 enthält Tabelle 7 eine Gegenüberstellung der Wirksamkeiten 6 funktioneller Endgruppen (7.1 Formiate, 7.2 Acetate, 7.3 Propionate, 7.4 Butyrate, 7.6 Äthylester und 8.1 Alkohole). Zweckmäßigerweise verfolgt man die schrittweise Abnahme der Wirksamkeit wiederum vom arteigenen Lockstoff aus, für die ersten 4 Arten der Tabelle 7 also vom (Z)-9-Essigsäure-tetradecenyl-ester aus. Die Verkürzung des Acetats zum Formiat und die Verlängerung zum Propionat wird bei allen 4 Arten durch eine Wirkungsabnahme um den Faktor 10 oder 30 registriert. Derselbe Faktor gilt mit nur geringen Abweichungen auch für die anderen aufgeführten Kettenlängen; das Verhältnis der Wirksamkeiten zweier Endgruppen bleibt also mit Änderung der Kettenlänge weitgehend konstant. Für die Mehrzahl der übrigen Arten erweist sich ebenfalls das Acetat als wirksamste Endgruppe, was sich mit den bisherigen Ergebnissen der chemischen Lockstoffanalyse deckt. Zuweilen bevorzugen manche Noctuiden-Arten auch längere Ester (z.B. *Rusina tenebrosa* die Buttersäureester). In diesem Zusammenhang ist der kürzlich erfolgte Nachweis eines Isovalerianats als Sexuallockstoff einer Saturni-

iden-Art von besonderem Interesse ⁷⁵⁾. Auch Ameisensäure-ester waren bisher unter den Insektenpheromonen nicht vertreten, doch findet man für eine Reihe von Noctuiden-Arten gerade unter den Formiaten die eindeutig wirksamsten Verbindungen (vgl. hierzu die Veröffentlichung des cornearworm-moth-Pheromons (Z)-9-Ameisensäure-tetradecenyl-ester durch Jacobson et al. sowie Priesner und Bestmann ⁷⁶⁾).

Die Rolle der Carbonsäure-äthylester (7.6) konnte bisher noch nicht völlig geklärt werden. Für das Vorkommen dieser Endgruppenabwandlung auch bei Lepidopteren lagen noch keine Hinweise vor, doch zeigen sie im elektrophysiologischen Test eindeutige, bei einigen Arten sogar relativ hohe Wirksamkeiten, wie bei *Cucullia umbratica* und *Rusina tenebrosa* (0.01 µg).

Die Abspaltung des Acetat-Rests bedingt bei den getesteten Noctuiden-Arten im allgemeinen einen Wirkungsabfall um den Faktor 10 bis 100 (vgl. Acetat 7.2 und Alkohol 8.1 in Tabelle 7). Für eine Anzahl von Arten dieser Familie konnte jedoch der primäre Alkohol als wirksamste Endgruppe ermittelt werden. Wie das Beispiel der beiden *Cucullia*-Arten (*Cucullia umbratica* und *Cucullia artemisiae*) in Tabelle 7 zeigt, können innerhalb derselben Gattung Acetate neben Alkoholen als Pheromone auftreten. Untersuchungen weiterer *Cucullia*-Arten haben ergeben, daß sich in dieser Gattung zwei Artengruppen gegenüberstehen, für die offensichtlich die Abspaltung des Acetylrests den Evolutionsschritt bildete. Analoge Verhältnisse ließen sich inzwischen innerhalb einiger anderer Noctuiden-Gattungen wie *Agrotis*, *Monima* und *Cosmia* aufdecken ^{73) 77)}.

Während die abgestuften Wirksamkeiten der 4 in Tabelle 7 aufgeführten Ester ein gewisses System erkennen lassen, kann der Alkohol mit den Estern offenbar sehr unterschiedlich korreliert sein. Für einen solchen Vergleich sind in Tabelle 8 für 16 Noctuiden-Arten mit Acetat-Lockstoff die Wirkungen von Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat und Alkohol gegenübergestellt.

Tabelle 8: Relative Wirksamkeit 5 funktioneller Endgruppen für Lockstoffrezeptoren von 16 Noctuiden-Arten mit Acetat als wirksamster Endgruppe.

Noctuiden-Arten	Formiat	Acetat	Propionat	Butyrat	Alkohol
<i>Scotogramma trifolii</i>	3	1	3	10	10
<i>Ochropleura plecta</i>	3	1	3	10	10
<i>Amathes c-nigrum</i>	3	1	3/10	3/10	3/10
<i>Demas coryli</i>	3	1	3	10	30
<i>Pachetra fulminea</i>	3	1	10	30	10
<i>Actinotia poliodon</i>	10	1	3	3	10
<i>Cucullia umbratica</i>	10	1	10	10	10
<i>Cucullia lactucae</i>	10	1	10	10	10
<i>Hyssia cavernosa</i>	10	1	10		10
<i>Spodoptera frugiperda</i>	10	1	10	10	30
<i>Cerastris rubricosa</i>	10	1	10	100	100
<i>Trichoplusia ni</i>	10	1	30	100	30
<i>Polia nana</i>	10	1	30	100	100
<i>Polia pisi</i>	30	1	10	10	30
<i>Monima gothica</i>	30	1	10	30	30
<i>Scotia exclamationis</i>	30	1	10	30	30

Abweichend von Tabelle 7 ist in Tabelle 8 die Wirksamkeit des Acetats bei allen Arten gleich 1 gesetzt und für die anderen Verbindungen der Faktor genannt, um den zur Erzielung derselben Antennogrammantwort die Reiz-

quellenbeladung erhöht werden muß. Wie die Aufstellung zeigt, kann die Wirksamkeit des Alkohols entweder mit der des Formiats, Propionats oder Butyrats zusammenfallen. Es muß aber abschließend noch einmal darauf hingewiesen werden, daß alle in Tabelle 7 angegebenen Meßwerte sich auf die Reizquellenbeladung (vgl. Abb. 1, A) beziehen. Der Zusammenhang zwischen Reizgebung und Zahl der an der Antenne absorbierten Moleküle muß anhand von tritiummarkierten Verbindungen noch genau ermittelt und dadurch unterschiedliche Flüchtigkeiten der in Tabelle 7 aufgeführten Verbindungen in den Meßwerten noch nachträglich berücksichtigt werden.

Im übrigen lassen die Intensitätskennlinien (Tabelle 7) zwar eine Ähnlichkeit bzw. eine Übereinstimmung gewisser Abschnitte in den Reaktionsspektren (die Summe aller Intensitätskennlinien wird für eine bestimmte Art als Reaktionsspektrum bezeichnet) mancher Arten erkennen, unter den 24 aufgeführten Arten findet sich aber mit Ausnahme von *Cucullia umbratica* und *Hyssia cavernosa* kein Artenpaar mit identischen Reaktionsspektren. Dabei ist die Feststellung besonders wichtig, daß sich selbst Arten mit demselben Lockstoff in den meisten Fällen in den Reaktionsspektren der Lockstoffrezeptoren signifikant unterscheiden, was bereits auf die extreme Artspezifität der Akzeptoren hinweist. Die Annahme ist deshalb naheliegend, daß diese durch elektrophysiologische Summenableitungen festgestellten abgestuften Wirksamkeiten der Verbindungen schon deren Bindungswahrscheinlichkeiten zu den Akzeptoren widerspiegeln.

Mit Hilfe der Elektroantennogramm-Antworten der getesteten Schmetterlinge ließ sich also zeigen, daß der (Z)-9-Essigsäure-tetradecenyl-ester (15) nicht nur als Pheromon bei *Spodoptera frugiperda* (Noctuidae) mit einer

Reizquellenbeladung von 0.003 μg wirksam (?) ist (inzwischen fand Priesner ⁷⁷⁾ einen doppelt ungesättigten Essigsäuretetradecenylester als wirksamstes Molekül mit 0.001 μg), sondern auch bei den nah verwandten Noctuidenarten *Cucullia umbratica*, *Hyssia cavernosa*, *Polia nana* und *Polia pisi* mit einer Wirksamkeit von 0.001 μg . Vergleichende Wirksamkeitsbestimmungen der Molekülabwandlungen von (15) ermöglichten neben dem Aufdecken erster Lockstoff-Evolutionen auch das Auffinden der bisher als Pheromone noch nicht beschriebenen Verbindungen (Z)-9-Tetradecenol-(1) für *Cucullia artemisiae* (Noctuidae) und (Z)-9-Ameisensäure-tetradecenyl-ester für *Heliothis zea* (corn-earworm-moth) ⁷⁶⁾ und ergaben darüber hinaus brauchbare Hinweise auf Strukturen weiterer bisher noch nicht bekannter Sexuallockstoffe. Man darf deshalb die Meßreihen mit Spannung erwarten, die in der diesjährigen Flugsaison von den noch nicht getesteten Carbonsäuremethylestern, Methyl- und Äthyläthern, Aldehyden sowie von den zur Zeit im Arbeitskreis Bestmann in Arbeit befindlichen einfach ungesättigten Ketonen, sekundären Alkoholen und langkettigen Estern aufgenommen werden müssen, denn die eben genannten Verbindungen vervollständigen mit ihren ausgeprägten Polaritätsunterschieden das Spektrum der funktionellen Endgruppen.

5. Wirksamkeitsbestimmung im Freilandtest

Im Anschluß an die elektrophysiologischen Wirksamkeitsbestimmungen wurde als bisher einzige der unter III.3 genannten Verbindungen der (Z)-9-Essigsäure-dodecenyl-ester von R.Lange, Forstzoologisches Institut der Universität Freiburg, im Freiland getestet. Unter dem Einfluß dieser Substanz ließ sich eine starke Inhibition der Verhaltens-

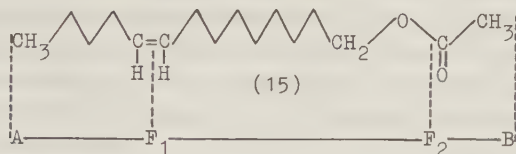
antwort der Männchen des Kiefernknospentriebwicklers *Rhyacionia buoliana* (Tortricidae) auf den natürlichen weiblichen Lockstoff nachweisen ⁷⁸⁾. Inwieweit der (Z)-9-Essigsäure-dodecenyl-ester aber zur "umweltfreundlichen Vernichtung" dieses Forstschädlings beitragen kann, müssen erst umfangreiche Großversuche ergeben.

6. Erste Modellvorstellungen zur Wechselwirkung zwischen Pheromon und Akzeptor.

Elektrophysiologische Untersuchungen an Insekten erfassen die Folge einer Reizauslösung, nämlich die Änderung des elektrischen Rezeptorpotentials der Sinneszelle. Der Mechanismus dieser Reizauslösung bleibt bislang noch ein ungeklärtes Problem. Stufenweise Abwandlungen des art-eigenen Lockstoff-Moleküls ergaben nun aber im elektrophysiologischen Test das Reaktionsspektrum des Lockstoff-rezeptors für die betreffende Art und ermöglichten erste Aussagen über die Wechselwirkung zwischen dem Duftmolekül und den besonderen Struktur- und Funktionselementen der Riechzelle, den sogenannten Akzeptoren.

Aus den Rezeptor-Intensitätskennlinien läßt sich schließen, daß der für die Aufnahme des Reizes verantwortliche Bereich der Sinneszelle, der Akzeptor, offensichtlich in extrem artspezifischer Weise sowohl die geometrische Gestalt (Länge), als auch die Art und die Lage der funktionellen Gruppen des Lockstoff-Moleküls während des Einpassens in die Akzeptorstruktur exakt abzulesen vermag. Dabei muß betont werden, daß es nicht allein genügt, wenn die funktionellen Gruppen ungestört mit den "Fixpunkten" F_1 und F_2 des Akzeptors in Wechselwirkung treten können (richtige Polarität der funktionellen Gruppen und richti-

ger Abstand voneinander boten sich zunächst als einfachstes Modell an), denn ebenso empfindlich wird eine Verlängerung oder Verkürzung des Pheromonmoleküls registriert.



Interessanterweise macht sich das Einschleiben bzw. Weglassen einer CH₂-Gruppe sowohl im Teil AF₁ als auch in F₂B mit einem Wirkungsabfall um jeweils den Faktor 3 oder 10 bemerkbar. Die beobachtete Symmetrie im Wirkungsabfall bei Molekülverlängerungen und -verkürzungen sowie die um den Faktor 100 oder 1000 geminderte Aktivität des Essigsäure-decen-(9)-yl-ester (mit R = H) und schließlich die Tatsache, daß bei geringfügigen Abänderungen am Pheromon-Molekül kein vollständiger Wirkungsschwund eintritt, zeigen an, daß der Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Pheromon und Akzeptor sicherlich nicht nach einem einfachen Schlüssel-Schloß-Prinzip ablaufen kann. Da also eine maximale Reizauslösung nur erreicht wird, wenn das angelagerte Molekül die drei Akzeptorabschnitte AF₁, F₁F₂ und F₂B optimal "ausfüllt" und die funktionellen Gruppen der richtigen Polarität (starker Wirkungsabfall bei den Epoxiden und den Endgruppenvariationen) mit den Akzeptorfixpunkten F₁ und F₂ in Wechselwirkung treten, dürfte der Struktur des Pheromons, vergleichbar den Mechanismen in der Enzymchemie, nach Kafka⁷⁹⁾ mehr eine Substratspezifität zukommen, wobei die schwachen und ungerichteten Bindungselemente im Bereich der gesamten Kette für den Akzeptor bereits zum Erkennen des Duftmoleküls auszureichen scheinen. Die stark gerichteten Bin-

dungselemente der funktionellen Gruppen haben dagegen die Funktion einer Wirkspezifität auszuüben, d.h. sie lösen vermutlich durch ihre spezielle Elektronenverteilung und -beweglichkeit die Zellerregung aus, die sich durch Änderung des bioelektrischen Potentials der Riechzelle äußert. Darüber hinaus dürften die stark gerichteten Bindungskräfte der funktionellen Gruppen zugleich das Einpassen des Pheromons in die Akzeptorstruktur wesentlich fördern.

Das hier geschilderte hypothetische Modell der Wechselwirkung zwischen Pheromon und Riechzelle kann sich auf ein Computerprogramm stützen, mit dem es kürzlich Newirth, Kafka und Priesner⁸⁰⁾ gelang, die Bindung von Pheromonmolekülen an Akzeptoren zu simulieren. Für eine größere Zahl stufenweise veränderter Verbindungen entsprachen die in diesem Programm berechneten Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten mit nur geringen Abweichungen den für diese Verbindungen elektrophysiologisch ermittelten Wirksamkeiten.

An dieser Stelle gilt mein Dank

Frau Brotanek

Frau Gastlhuber

Frau Ofner

Frl. Schmidt

Herrn Dipl.Chem. Baudisch

Herrn Dr. Dallmeier

Herrn Univ.Doiz. Dr. Geibel

Herrn Günthner

Herrn Dr. Haag.

Herrn Zankel

für die Aufnahme der diversen Spektren
und die Ausführung der gaschromatographischen
Bestimmungen sowie der C-H-Analysen.

IV. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen mit Alkylidentriphenylphosphoranen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Das für die Carbonylolefinierungen verwendete Lösungsmittel Hexamethylphosphorsäuretriamid ließ sich durch mehrstündiges Erhitzen zum Rückfluß über fein pulverisiertem Calciumhydrid bei ca. 3 Torr und anschließende Destillation über eine Silberspiegelkolonne absolutieren und wurde unter Stickstoff aufbewahrt.

Zur Aufnahme der IR-Spektren stand ein Beckmann IR 5A-, für quantitative Messungen ein Beckmann IR 12 Spektralphotometer zur Verfügung.

Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Spektrometer A 60 der Firma Jeol, Tokyo, aufgenommen. TMS war innerer Standard; als Lösungsmittel diente CDCl_3 .

Die gaschromatographischen Trennungen erfolgten in einem Doppelkolonnen-Gaschromatograph Typ 5750 der Firma Hewlett-Packard.

Die Massenspektren wurden mit dem Massen-Spektrometer Varian MAT, Modell CH-4B (EFO-4B-Quelle) 70 eV, Direkt-einlaß, aufgenommen.

1. PHOSPHONIUMSALZE

Mit Ausnahme von 1.1. werden die in den Literaturzitate angegebenen Arbeitsvorschriften durch Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel modifiziert, da sich dadurch die Reaktionszeiten für die Darstellung der Salze aus Triphenylphosphin (100 mmol) und Alkylhalogenid (110 mmol) auf 2 - 3 h verkürzen. Die so erhaltenen quartären Phosphoniumsalze lassen sich mit Äther vollständig aus Dimethylformamid ausfällen und werden zur Reinigung in Methylenchlorid gelöst, mit Wasser gewaschen, mit Äther gefällt, zur Entfernung von Triphenyl-

Tabelle 9: Dargestellte Phosphoniumsalze

Nr.	Phosphoniumsalz	Schmp.in °C	Lit. Schmp. in °C	Ausbeute
1.1	$\text{Ph}_3\text{PCH}_3\text{Br}$	232	227-229 ⁸¹⁾	96 %
1.2	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_3\text{Br}$	200	203-205 ⁸²⁾	89 %
1.3	$\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3\text{Br}$	239	234-235 ⁴⁾	94 %
1.4	$\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3\text{Br}$	240-241	242-243 ⁸³⁾	91 %
1.5	$\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3\text{Br}$	162-163	--- ⁸⁴⁾	97 %
1.6	$\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3\text{Br}$	199-200	198-200 ⁸⁵⁾	95 %
1.7	$\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3\text{Br}$	176-177	171-174 ⁸⁵⁾	93 %
1.8	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{PhCl}$	315-317	314-315 ⁸⁶⁾	97 %

phosphin 30 min in Benzol ausgekocht und aus Methylenchlorid / Äther umgefällt. Die fein pulverisierten Salze prüft man mit der Tüpfelreaktion ⁸⁷⁾ auf Abwesenheit von Triphenylphosphin und trocknet sie mehrere h bei 80°C im Hochvakuum über Phosphorpentoxid.

2. REAKTIONEN VON PHOSPHINALKYLENEN IN HMPT

Bereitung der Ylidlösung:

Unter Stickstoff wird klein geschnittenes Kalium in 50 ml absol. HMPT gegeben. Die entstandene tiefblau gefärbte Lösung erwärmt sich nach etwa 15 min, wobei die Farbe nach rotbraun umschlägt. Nach 1 - 3 h hat sich alles Kalium gelöst, und man gibt zur Basenlösung eine Aufschlammung der aquivalenten Menge des Phosphoniumsalzes in 50 ml absol. HMPT.

2.1. Darstellung einfacher Olefine durch Carbonyl-olefinierung

2.1.1. Methylencyclohexan

Die aus 2,2 g (55 mmol) Kalium und 17,9 g (50 mmol) Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid entstandene orangegelbe Ylidlösung wird 3 h gerührt. Dann tropft man unter Eiskühlung 55 mmol Cyclohexanon zu und destilliert nach 4 h aus der Reaktionsmischung das gebildete Methylencyclohexan bei ca. 80 Torr unter Kühlung der Vorlage mit Aceton / Trockeneis heraus. Das Destillat wird zur Entfernung des Dimethylamins und des mitdestillierten HMPT

in Pentan aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Pentans über eine kurze Vigreux-Kolonne wird das Rohprodukt zur Reinigung ebenfalls über die Kolonne destilliert. $\text{Sdp}_{760} = 99 - 100^\circ\text{C}$, (Lit. $\text{Sdp}_{760} = 102 - 103^\circ\text{C}$ ⁸⁸), Ausbeute 3.3 g = 69 %.

IR (Film): 3050 ($=\text{C}-\text{H}$), 1440 ($=\text{CH}_2$), 880 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.50$ (s verbreitert, $-(\text{CH}_2)_3-$),
 $\tau = 7.92$ (s verbreitert, $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-$), $\tau = 5.50$ (s verbreitert, $\text{C}=\text{CH}_2$).

2.1.2. Hexen-(3), als 3.4-Dibromhexan bestimmt.

Die aus 19.3 g (50 mmol) Triphenyl-n-propyl-phosphonium-bromid bereitete Ylidlösung wird 12 h gerührt. Unter Eiskühlung läßt man 3.1 g (55 mmol) Propionaldehyd zutropfen und destilliert 24 h später das Hexen-(3) aus der Reaktionsmischung heraus. Das Olefin wird in Pentan aufgenommen und in dieser Lösung nach dem Waschen mit verdünnter Schwefelsäure, Natriumhydrogensulfit und Wasser bromiert. Überschüssiges Brom kann durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser entfernt werden. Das Pentan wird nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat vorsichtig über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und das zurückbleibende 3.4-Dibromhexan durch Destillation gereinigt. $\text{Sdp}_{11} = 72 - 73^\circ\text{C}$ (Lit. $\text{Sdp}_9 = 70^\circ\text{C}$ ⁸⁹), Ausbeute 10.0 g = 82 %.

2.1.3. Octen-(4)

Aus 2.2 g (55 mmol) Kalium und 20.0 g (50 mmol) Triphenyl-n-butyl-phosphoniumbromid bereitet man sich eine Ylidlösung, die mit 4.0 g (55 mmol) Butyraldehyd umgesetzt wird. Nach 12 h läßt sich das gebildete Octen-(4) aus der Reaktionslösung herausdestillieren; es wird in Pentan aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure, Natriumhydrogensulfit und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Pentan entfernt man vom Octen-(4) durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen. Das zurückbleibende Rohprodukt wird destilliert. $Sdp_{760} = 120^{\circ}C$ (Lit. $Sdp_{760} = 122^{\circ}C$ ⁹⁰), Ausbeute 4.3 g = 76 %.

IR (Film): 705 ((Z)-HC=CH-), 965 cm^{-1} ((E)-HC=CH).

Die gaschromatographische Bestimmung des (Z.E)-Verhältnisses wird in IV.3. beschrieben.

2.1.4. 1-Phenylpropen-(1)

Die aus 18.6 g (50 mmol) Triphenyl-äthyl-phosphoniumbromid bereitete Ylid-Lösung wird 12 h gerührt. Anschließend tropft man unter Eiskühlung 5.8 g (55 mmol) Benzaldehyd hinzu und gibt zu der Reaktionsmischung nach 24 h soviel Wasser, daß die Extraktion des 1-Phenylpropen-(1) mit Benzol möglich wird. Zur Abtrennung des in größeren Mengen mitextrahierten HMPT und des

überschüssigen Benzaldehyds wäscht man die benzolische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Natriumhydrogensulfit und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert über eine Kolonne das Benzol ab. Durch Destillation am rotierenden Kugelrohr im Wasserstrahlvakuum wird der Kohlenwasserstoff von Triphenylphosphinoxid abgetrennt und das erhaltene Olefin anschließend destilliert. Sdp₁₅ = 59°C (Lit. Sdp₇₅₄ = 172 - 173°C⁹¹⁾), Ausbeute 3.3 g = 55 %.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.93 (mc, -C₆H₅), τ = 3.55 - 4.70 (m, -CH=CH-), τ = 8.25 (dd, J_{CH₃,CH} = 6Hz, J_{allyl} = 1.5 Hz).

Die gaschromatographische Bestimmung des (Z,E)-Verhältnisses wird in IV.3. beschrieben.

2.1.5. Stilben

Die aus 19.4 g (50 mmol) Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid und 2.2 g (55 mmol) Kalium hergestellte Benzyliden-triphenylphosphoran-Lösung wird noch 1 h gerührt. 2 h nach dem Zutropfen von 5.8 g (55 mmol) Benzaldehyd zur Ylidlösung gießt man die Reaktionsmischung auf mit Schwefelsäure angesäuertes Eiswasser und saugt den ausgefallenen Feststoff ab. Das Filtrat wird mit Benzol extrahiert und ergibt neben Triphenylphosphinoxid geringe Mengen (Z)-Stilben. Durch gründliches Digerieren des Feststoffs mit Methanol bringt man das Phosphinoxid und das (Z)-Stilben in Lösung, während das

(E)-Stilben zurückbleibt. Nach dem Abziehen des Methanols nimmt man den Rückstand in Petroläther auf und nach längerem Kühlen saugt man das nicht gelöste Phosphinoxid ab. Der Petroläther wird abgezogen und die zurückbleibende ölige Flüssigkeit bei 11 Torr destilliert. Schmp. (E)-Stilben 125°C (Lit. Schmp. 125°C ⁹²), (Z)-Stilben $\text{Sdp}_{11} = 134^{\circ}\text{C}$ (Lit. $\text{Sdp}_{10} = 134^{\circ}\text{C}$ ⁹³). Ausbeute: 4.0 g (E)-Stilben = 44 %, 3.6 g (Z)-Stilben = 40 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (Z)-Stilben: $\tau = 2.90$ (mc, $-\text{C}_6\text{H}_5$), $\tau = 3.52$ (s, $-\text{HC}=\text{CH}-$). (E)-Stilben: $\tau = 2.70$ (mc, $-\text{C}_6\text{H}_5$), $\tau = 3.00$ (s, $-\text{HC}=\text{CH}-$).

Tabelle 10: Elementaranalysen der Verbindungen 2.1.1. bis 2.1.5.

Nr.	Summenformel	Molekulargewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
2.1.1	C_7H_{12}	96.18	87.43	87.44	12.57	12.29
2.1.2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$	243.89	29.54	29.68	4.96	4.80
2.1.3	C_8H_{16}	112.2	85.71	85.57	14.29	14.10
2.1.4	C_9H_{10}	118.18	91.52	91.70	8.48	8.61
2.1.5	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$	(Z)- 180.25	93.29	93.12	6.71	7.00
		(E)-	93.29	93.19	6.71	6.54

2.2. Autoxidation von Phosphinalkylenen in HMPT

2.2.1. Stilben

In einem Oxidationsschlenkrohr ^{51) 94)} bereitet man sich aus 29.1 g (75 mmol) Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid die Ylidlösung, die noch 1 h gerührt wird. Anschließend ersetzt man die Stickstoffatmosphäre durch getrockneten Sauerstoff und beginnt unter Eiskühlung mit der Autoxidation des Phosphinalkylens ^{51) 94)}. Sauerstoffaufnahme quantitativ, Oxidationsdauer: 3 h. Die hellgelbe Reaktionsmischung läßt man über Nacht stehen und arbeitet den Ansatz wie in 2.1.5. beschrieben auf. Ausbeute: 2.6 g (E)-Stilben = 39 %, 2.1 g (Z)-Stilben = 31 %.

Die spektroskopischen Daten der erhaltenen Stilbene stimmen mit den in 2.1.5. genannten Werten überein.

2.2.2. Hexen-(3), als 3,4-Dibromhexan bestimmt.

Die aus 28.9 g (75 mmol) Triphenyl-n-propyl-phosphoniumbromid bereitete Ylidlösung wird 12 h gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit Sauerstoff oxidiert. Sauerstoffaufnahme 92 %, Oxidationsdauer: 90 min. Die hellgelbe Reaktionsmischung läßt man über Nacht stehen und arbeitet den Ansatz wie in 2.1.2. beschrieben auf. Ausbeute: 6.4 g 3,4-Dibromhexan = 70 %.

2.2.3. Octen-(4), als 4.5-Dibromoctan bestimmt

Analog 2.2.2. erhält man aus 30 g (75 mmol) Triphenyl-n-butyl-phosphoniumbromid das 4.5-Dibromoctan mit $Sdp_{11} = 103^{\circ}C$, (Lit. $Sdp_{4.3} = 79 - 80^{\circ}C$ ⁹⁵), Ausbeute 6.1 g = 60 %.

2.2.4. Decen-(5)

Eine aus 36.4 g (88 mmol) Triphenyl-n-amy-l-phosphoniumbromid bereitete Ylidlösung wird der Autoxidation unterworfen. Sauerstoffaufnahme 97 %, Oxidationsdauer 60 min. Der Ansatz wird 24 h später durch Ausschütteln mit Pentan wie in 2.1.3. beschrieben aufgearbeitet und das Decen-(5) zur Reinigung destilliert. $Sdp_{11} = 59^{\circ}C$, (Lit. $Sdp_{30} = 73^{\circ}C$ ⁹⁶), Ausbeute 2.9 g = 48 %.

Die gaschromatographische Bestimmung des (Z,E)-Verhältnis wird in IV.3. beschrieben.

Tabelle 11: Elementaranalysen der Verbindungen 2.2.1. bis 2.2.4.

Nr.	Summenformel	Molekulargewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
2.2.1	$C_{14}H_{12}$	(Z)- 180.25	93.29	92.94	6.71	6.86
		(E)-	93.29	93.21	6.71	9.90
2.2.2	$C_6H_{12}Br_2$	243.89	29.54	29.68	4.96	4.68
2.2.3	$C_8H_{16}Br_2$	272.04	35.32	35.51	5.93	6.13
2.2.4	$C_{10}H_{20}$	140.27	85.63	85.91	14.37	14.06

2.3. Ringschlußreaktionen durch intramolekulare C-Alkylierung in HMPT

2.3.1. Indan

Zu einer stark gerührten Suspension von 16.2 g (30 mmol) 1-Bromäthyl-2-triphenylphosphoniomethyl-benzol-bromid in 50 ml absol. HMPT läßt man langsam ein Äquivalent Base zutropfen (Stickstoffschutz), rührt noch 30 min und erwärmt die rote Reaktionsmischung auf 60°C. Nach etwa 30 min tritt keine weitere Farbaufhellung mehr ein, und man tropft nach dem Abkühlen das zweite Äquivalent Base hinzu, rührt die entstandene Ylidlösung 60 min bei Raumtemperatur und zersetzt sie anschließend mit Wasser. Das entstandene Indan wird dann in der üblichen Weise mit Äther ausgeschüttelt, durch Destillation am rotierenden Kugelrohr vom mitextrahierten Phosphinoxid abgetrennt und zur Reinigung noch im Wasserstrahlvakuum destilliert. $Sdp_{43} = 87-88^{\circ}C$ (Lit. $Sdp_{760} = 117^{\circ}C$ ⁵⁶⁾), Ausbeute 2.2 g = 62 %.

$C_9 H_{10}$ (118.2) Ber. C 91.47 H 8.53
Gef. C 91.68 H 8.66

¹H-NMR-Spektrum und Massenspektrum stimmen mit der in ⁵⁶⁾ beschriebenen Verbindung überein.

2.3.2. 1.2.3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)

Analog 2.3.1. führt man die intramolekulare C-Alkylierung mit 11.8 g (19 mmol) 2-Phosphoniomethyl-2'-[2-bromäthyl]-biphenyl-bromid durch. Der Kohlenwasserstoff wird vom mit-

extrahierten Phosphinoxid durch Chromatographie an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.II, Säulendurchmesser 2 cm, Säulenhöhe 60 cm, Cyclohexan als Eluierungsmittel) abgetrennt. Nach dem Abziehen des Cyclohexans wird das zurückbleibende farblose Öl destilliert. $\text{Sdp}_{0.1} = 99-100^\circ\text{C}$, (Lit. $\text{Sdp}_{0.1} = 90-100^\circ$ ⁹⁷), Ausbeute 2.1 g = 57 %.

$\text{C}_{15} \text{H}_{14}$ (194.3) Ber. C 92.74 H 7.26

Gef. C 93.27 H 7.27

^1H -NMR-Spektrum, Massenspektrum und UV-Spektrum stimmen mit der in ⁵⁶) beschriebenen Verbindung überein.

3. GASCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG DER (Z.E)-GEMISCHE

Säulenfüllung: Chromosorb P AW 80 - 100 mesh, 1.2.3-Tris-(2'-cyanoäthoxy)-propan (10 %), Silbernitrat (3 %).

Säulenlänge 5 m, Säulendurchmesser 1/8 Zoll.

Retentionszeiten und Flächeninhalte zur Bestimmung des (Z.E)-Verhältnis wurden mit einem elektronischen Digitalintegrator gemessen.

Zur eindeutigen Zuordnung der aufgetrennten Substanzen war eine Anreicherung der (E)-Konfiguration notwendig. (Lösen in Eisessig, mit einem Tropfen 48-proz. HBr versetzen, 3 Std. zum Rückfluß erhitzen, in Pentan aufnehmen, mit Natronlauge und Wasser waschen und das Pentan über eine Vigreux-Kolonnen abdestillieren).

3.1. (Z.E)-1-Phenylpropen-(1)

Trägergas: N_2
Durchflußgeschwindigkeit: 30 ml / min
Injektortemperatur: $220^{\circ}C$
Säulentemperatur: $120^{\circ}C$
FID-Temperatur: $225^{\circ}C$
Eingespritzte Menge: 0.5 μ l (Z.E)-Gemisch:Pen-
tan (1:5)
Retentionszeiten: (Z)-Olefin 9.54 min,
(E)-Olefin 13.04 min.
(Z.E)-Verhältnis: 86 % (Z), 14 % (E).

3.2. (Z.E)-Octen-(4)

Trägergas: N_2
Durchflußgeschwindigkeit: 18 ml / min
Injektortemperatur: $140^{\circ}C$
Säulentemperatur: $70^{\circ}C$
FID-Temperatur: $175^{\circ}C$
Eingespritzte Menge: 0.5 μ l (Z.E)-Gemisch:Pen-
tan (1:5)
Retentionszeiten: (Z)-Olefin 6.63 min,
(E)-Olefin 5.85 min.
(Z.E)-Verhältnis: 95 % (Z), 5 % (E).

3.3. (Z.E)-Decen-(5)

Trägergas: N_2
Durchflußgeschwindigkeit: 18 ml / min
Injektortemperatur: $210^{\circ}C$
Säulentemperatur: $110^{\circ}C$
FID-Temperatur: $245^{\circ}C$
Eingespritzte Menge: 0.5 μ l (Z.E)-Gemisch:Pentan (1:10)
Retentionszeiten: (Z)-Olefin 6.15 min,
(E)-Olefin 5.56 min.
(Z.E)-Verhältnis: 95 % (Z), 5 % (E).

4. ESTER DES OLEINALKOHOLS

Veresterung mit Ameisensäure 98):

0.5 mol Oleinalkohol und 2.5 mol Ameisensäure werden mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Rühren 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung gießt man auf 300 ml Eiswasser und extrahiert den entstandenen Ameisensäureester mit Äther. Die ätherische Lösung wird mit Hydrogencarbonat neutralisiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers destilliert man den Rückstand im Vakuum.

Veresterungen mit Säureanhydriden 99):

Man erhitzt 0.5 mol Oleinalkohol, 0.5 mol des entsprechenden Anhydrids und 0.6 mol absolutes Pyridin 1 h unter Rückfluß und gießt die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen auf 300 ml verdünnte Schwefelsäure. Die weitere Aufarbeitung siehe oben.

Tabelle 12: Siedepunkte und Ausbeuten der dargestellten Ester

Nr.	Ester	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
4.1	Ameisensäure-octadecen-(9)-yl-ester	0.01 / 127	90 %
4.2	Essigsäure-octadecen-(9)-yl-ester	0.04 / 131-135	80 %
4.3	Propionsäure-octadecen-(9)-yl-ester	0.05 / 155-156	93 %
4.4	Buttersäure-octadecen-(9)-yl-ester	0.02 / 165-168	92 %

Tabelle 13: Spektroskopische Daten der Verbindungen
4.1. - 4.4

¹ H-NMR-Werte in τ				IR-Werte in cm^{-1}	
Nr.	-HC=CH-	-CH ₂ -O-CO-	-O-CO-R	VC=O	VC-O
4.1	mc, 4.70	t, 5.90	s, 2.00 R = H	1720	1170
4.2	mc, 4.72	t, 6.00	s, 8.00 R = CH ₃	1730	1230
4.3	mc, 4.85	t, 6.08	-----	1720	1175
4.4	mc, 4.85	t, 6.10	-----	1720	1170

Tabelle 14: Elementaranalysen der Verbindungen 4.1 - 4.4

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
4.1	$C_{19}H_{36}O_2$	296.50	76.97	77.11	12.24	12.21
4.2	$C_{20}H_{38}O_2$	310.53	77.35	77.26	12.34	12.40
4.3	$C_{21}H_{40}O_2$	324.55	77.72	78.01	12.42	12.69
4.4	$C_{22}H_{42}O_2$	333.58	78.04	77.91	12.51	12.42

5. ÄTHER DES OLEINALKOHOLS

Unter Feuchtigkeitsausschluß läßt man nach ¹⁰⁰⁾ 0.5 mol Natriumhydrid in 300 ml absol. Äther zu 0.5 mol Oleinalkohol so zutropfen, daß die Wasserstoffentwicklung unter Kontrolle gehalten werden kann. Nach 24 h wird der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 0.75 mol Alkyljodid versetzt. Das Reaktionsgemisch gerät in gelindes Sieden und wird noch 2 h gerührt. Anschließend gibt man vorsichtig so viel Wasser zu, bis sich alles Natriumjodid gelöst hat und der entstandene Äther mit Diäthyläther extrahiert werden kann. Die ätherische Lösung wird getrocknet, der Äther abgezogen und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Die Reaktion verläuft gut mit Methyljodid, im Falle des Äthyljodids wird durch Äthylen-Eliminierung zum Teil wieder Oleinalkohol gebildet, der sich vor der Destilla-

tion mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid als Benzoat (Feststoff) vom Äther abtrennen läßt. Die Veresterung wird in Pyridin durchgeführt (vgl. IV.4.). Nach dem Absaugen des Niederschlags wird die ätherische Lösung gründlich mit verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen.

Tabelle 15: Siedepunkte und Ausbeuten der dargestellten Äther

Nr.	Äther	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
5.1	Methyl-octadecen-(9)-yl-äther	0.01 / 125	84 %
5.2	Äthyl-octadecen-(9)-yl-äther	0.01 / 131	64 %

Tabelle 16: Spektroskopische Daten der Verbindungen 5.1 und 5.2

¹ H-NMR-Werte in τ				IR-Werte in cm ⁻¹
Nr.	-HC=CH-	-CH ₂ -O-R	-CH ₂ -O- <u>R</u>	VC-O
5.1	mc, 4.70	t, 6.76	s, 6.74 R=-CH ₃	1120
5.2	mc, 4.68	t, 6.59	q, 6.53 t, 8.82 R=- <u>CH</u> ₂ - <u>CH</u> ₃	1110

Tabelle 17: Elementaranalysen der Verbindungen 5.1 und 5.2

Nr.	Summenformel	Molekulargewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
5.1	$C_{19}H_{38}O$	282.51	80.78	80.73	13.56	13.38
5.2	$C_{20}H_{40}O$	296.54	81.01	81.27	13.60	13.51

6. DARSTELLUNG DER ALDEHYDE DURCH OZONOLYSE GEEIGNETER UNGESÄTTIGTER ESTER UND ÄTHER

Wie in 2) 65) beschrieben, werden 300 mmol des ungesättigten Esters bzw. Äthers in 100 ml absol. Methylenchlorid gelöst und bei -40 bis $-50^{\circ}C$ der Ozonolyse unterworfen. Das entstandene Ozonid läßt sich durch Zugabe von 300 mmol Triphenylphosphin, gelöst in 75 ml absol. Methylenchlorid, unter Wasserkühlung und Feuchtigkeitsausschluß in die Aldehyde spalten. Nach 12 h zieht man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und nimmt den Rückstand in n-Hexan auf, wobei sich das gebildete Triphenylphosphinoxid nach längerem Abkühlen auf $-20^{\circ}C$ nahezu quantitativ abscheidet. Die beiden Aldehyde werden durch Destillation über eine Silberspiegelkolonne getrennt. Das in allen Fällen entstehende Nonanal-(1) siedet bei $Sdp_3 = 74^{\circ}C$, die Siedepunkte der gewünschten Aldehyde sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 18: Siedepunkte und Ausbeuten der dargestellten Aldehyde

Nr.	Aldehyd	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute ⁺⁾
6.1	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CO}-\text{H}$	0.02 / 83-85	70 %
6.2	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	1.0 / 112-115	60 %
6.3	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.1 / 101	54 %
6.4	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0.4 / 120-121	56 %
6.5	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.0 / 118	49 %
6.6	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	2.0 / 117	51 %
6.7	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CH}_3$	3.0 / 112	67 %
6.8	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2.5 / 113-115	33 % ⁺⁺⁾

⁺⁾ Die angegebenen Ausbeuten wurden bei einem hohen Rücklaufverhältnis erreicht. Werden die Aldehydgemische sehr schnell fraktioniert, so erhöhen sich die Ausbeuten bis zu 20 %.

⁺⁺⁾ Ein starkes Überhitzen des Destillationskolbens wurde vermieden, um die Eliminierungsreaktion zu unterdrücken.

Tabelle 19: Spektroskopische Daten der Verbindungen 6.1 bis 6.8

$^1\text{H-NMR}$ -Werte in τ				IR-Werte in cm^{-1}	
Nr.	$\text{H-CO-CH}_2\text{-}$	$\text{R-CO-O-CH}_2\text{-}$		V-CHO	V-C=O
6.1	t, 0.45	t, 5.92	$\text{H-CO-O-CH}_2\text{-}$ s, 2.00	2680	1710
6.2	t, 0.32	t, 6.00	$\text{CH}_3\text{-CO-}$ s, 8.00	2680	1710
6.3	t, 0.35	t, 6.02	-----	2680	1710
6.4	t, 0.48	t, 6.02	-----	2700	1725
6.5	t, -0.06	-----	$\text{CH}_3\text{-O-CO-}$ s, 6.30	2700	1725
6.6	t, 0.36	$\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_3$ q, 5.95	$\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$ t, 8.85	2680	1710
6.7	t, 0.28	$\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ t, 6.70	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-}$ s, 6.75	2700	1715
6.8	t, 0.38	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ t, 6.60	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ q, 6.55 t, 8.82	2690	1710

Tabelle 20: Elementaranalysen der Verbindungen 6.1 bis 6.8

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
6.1	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$	186.25	64.49	64.21	9.74	9.73
6.2	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$	200.27	65.97	66.22	10.07	10.15

Fortsetzung Tabelle 20: Elementaranalysen der Verbindungen 6.1 bis 6.8

Nr.	Summenformel	Molekulargewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
6.3	$C_{12}H_{22}O_3$	214.31	67.25	67.04	10.35	10.35
6.4	$C_{13}H_{24}O_3$	228.33	68.38	68.35	10.59	10.39
6.5	$C_{10}H_{18}O_3$	186.25	64.49	64.69	9.74	9.71
6.6	$C_{11}H_{20}O_3$	200.27	65.97	66.21	10.07	10.44
6.7	$C_{10}H_{20}O_2$	172.27	69.72	70.01	11.70	11.61
6.8	$C_{11}H_{22}O_2$	186.30	70.92	71.11	11.90	11.71

7. DARSTELLUNG VON VERBINDUNGEN MIT PHEROMONWIRKUNG DURCH WITTIG-REAKTION IN HMPT

Allgemeine Darstellung:

Aus 0.94 g (24 mmol) klein geschnittenem Kalium in ca. 50 ml absol. HMPT und 24 mmol des entsprechenden quartären Phosphoniumsalzes bereitet man sich eine Ylidlösung. Das dabei gebildete Dimethylamin wird im Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß weitgehend abgezogen. Nach 4 h Rühren tropft man unter Wasserkühlung 20 mmol der Aldehydkomponente hinzu, rührt über Nacht und gießt die Reaktionsmischung in Eiswasser, das mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist. Der ungesättigte Ester wird durch Ausschütteln mit n-Hexan isoliert. Zur Entfernung geringer Mengen HMPT werden die vereinigten Hexanauszüge mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Eventuell nicht umgesetzter Aldehyd wird über die Hydrogensulfit-Additionsverbindung, und bei der Reaktion gebildetes Triphenylphosphin als Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid vom ungesättigten Ester abgetrennt. Das in kleinen Mengen durch n-Hexan mitextrahierte Triphenylphosphinoxid kristallisiert bei etwa - 25°C über Nacht aus und wird abgesaugt. Nach dem Trocknen wird das n-Hexan abgezogen und der farblose ölige Rückstand destilliert.

Bei den Umsetzungen von Hexylidentriphenylphosphoran und Heptylidentriphenylphosphoran mit den entsprechenden Aldehyden tritt zuweilen in geringen Mengen ein Nebenprodukt auf (starke Bande bei 1650 cm^{-1} im IR-Spektrum), das

nicht aufgeklärt werden konnte und destillativ nur schwer vom gewünschten Produkt abzutrennen ist. Die Bildung dieses Nebenprodukts unterbleibt weitgehend, wenn in Abänderung der angegebenen Vorschrift die Ylidlösung zum Aldehyd zugetropft wird.

7.1. Ameisensäureester der Struktur $R-HC=CH-(CH_2)_8-O-CO-H$

Aldehydkomponente: 9-Oxononan-(1)-yl-formiat (6.1)

Tabelle 21: Siedepunkte und Ausbeuten der Ameisensäureester

Nr.	R	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
7.1.1	$-C_2H_5$	0.05 / 78-80	34 %
7.1.2	$-n-C_3H_7$	0.03 / 93-95	35 %
7.1.3	$-n-C_4H_9$	0.01 / 97-100	39 %
7.1.4	$-n-C_5H_{11}$	0.01 / 106-107	49 %
7.1.5	$-n-C_6H_{13}$	0.01 / 117-119	43 %

Tabelle 22: Spektroskopische Daten der Verbindungen 7.1.1 bis 7.1.5

$^1\text{H-NMR}$ -Werte in τ				Massen- spektrum e/m	
Nr.	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-$ H	$-\text{HC}=\text{CH}-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	$[\text{M}]^+$	$[\text{B}]^+$
7.1.1	s, 2.00	mc, 4.75	t, 5.92	212	166
7.1.2	s, 2.06	mc, 4.75	t, 5.94	226	180
7.1.3	s, 2.00	mc, 4.73	t, 5.91	240	194
7.1.4	s, 2.16	mc, 4.82	t, 5.98	254	208
7.1.5	s, 2.15	mc, 4.82	t, 5.98	268	222

Tabelle 23: Elementaranalysen der Verbindungen 7.1.1 bis 7.1.5

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
7.1.1	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$	212.34	73.54	73.53	11.39	11.58
7.1.2	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	226.37	74.29	74.52	11.58	11.58
7.1.3	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$	240.39	74.95	74.80	11.74	11.83
7.1.4	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	254.42	75.54	75.62	11.89	11.72
7.1.5	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$	268.44	76.07	76.38	12.01	11.93

7.2. Essigsäureester der Struktur $R-HC=CH-(CH_2)_8-O-CO-CH_3$

Aldehydkomponente: 9-Acetoxynonanal-(1) (6.2)

Tabelle 24: Siedepunkte und Ausbeuten der Essigsäureester

Nr.	R	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
7.2.1	-H	0.9 / 95-97	56 %
7.2.2	-CH ₃	0.01 / 84	44 %
7.2.3	-C ₂ H ₅	0.1 / 101-102	51 %
7.2.4	-n-C ₃ H ₇	0.01 / 97	53 %
7.2.5	-n-C ₄ H ₉	0.01 / 102-104	51 %
7.2.6	-n-C ₅ H ₁₁	0.01 / 118	57 %
7.2.7	-n-C ₆ H ₁₃	0.01 / 139	32 %

Tabelle 25: Spektroskopische Daten der Verbindungen
7.2.1 bis 7.2.7

¹ H-NMR-Werte in τ				Massen- spektrum e/m	
Nr.	-HC=CH-	-CH ₂ -CH ₂ -O-	-O-CO-CH ₃	[M] ⁺	[B] ⁺
7.2.1	m, 5.9-6.3 m, 3.9-4.6	t, 6.02	s, 8.03	198	138

Fortsetzung Tabelle 25: Spektroskopische Daten der Verbindungen 7.2.1 bis 7.2.7

$^1\text{H-NMR}$ -Werte in τ				Massen- spektrum e/m	
Nr.	$-\text{HC}=\text{CH}-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	$[\text{M}]^+$	$[\text{B}]^+$
7.2.2	mc, 4.75	t, 6.06	s, 8.04	-	152
7.2.3	mc, 4.75	t, 6.03	s, 8.05	-	166
7.2.4	mc, 4.70	t, 6.02	s, 8.03	240	180
7.2.5	mc, 4.70	t, 6.00	s, 8.05	254	194
7.2.6	mc, 4.77	t, 6.05	s, 8.05	268	208
7.2.7	mc, 4.74	t, 6.02	s, 8.02	282	222

Tabelle 26: Elementaranalysen der Verbindungen 7.2.1 bis 7.2.7

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
7.2.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	198.31	72.68	72.66	11.18	11.13
7.2.2	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$	212.33	73.54	73.67	11.39	11.51
7.2.3	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	226.36	74.29	74.43	11.58	11.74
7.2.4	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$	240.39	74.95	74.71	11.74	11.88

Fortsetzung Tabelle 26: Elementaranalysen der Verbindungen 7.2.1 bis 7.2.7

Nr.	Summenformel	Molekulargewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
7.2.5	$C_{16}H_{30}O_2$	254.42	75.54	75.74	11.89	11.94
7.2.6	$C_{17}H_{32}O_2$	268.44	76.07	76.17	12.01	11.86
7.2.7	$C_{18}H_{34}O_2$	282.47	76.54	76.48	12.13	12.34

7.3. Propionsäureester der Struktur $R-HC=CH-(CH_2)_8-O-CO-C_2H_5$

Aldehydkomponente: 9-Öxononan-(1)-yl-propionat (6.3)

Tabelle 27: Siedepunkte und Ausbeuten der Propionsäureester

Nr.	R	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
7.3.1	$-C_2H_5$	0.05 / 96-97	62 %
7.3.2	$-n-C_3H_7$	0.04 / 105-106	51 %
7.3.3	$-n-C_4H_9$	0.04 / 108-110	50 %
7.3.4	$-n-C_5H_{11}$	0.05 / 122	58 %
7.3.5	$-n-C_6H_{13}$	0.05 / 129-131	61 %

Tabelle 28: Spektroskopische Daten der Verbindungen 7.3.1 bis 7.3.5

$^1\text{H-NMR}$ -Werte in τ				Massen- spektrum e/m	
Nr.	$-\text{HC}=\text{CH}-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$[\text{M}]^+$	$[\text{B}]^+$
7.3.1	mc, 4.75	t, 6.01	q, 7.78	240	166
7.3.2	mc, 4.71	t, 6.01	q, 7.78	254	180
7.3.3	mc, 4.74	t, 6.02	q, 7.74	268	194
7.3.4	mc, 4.82	t, 6.08	q, 7.72	282	208
7.3.5	mc, 4.84	t, 6.08	q, 7.74	296	222

Tabelle 29: Elementaranalysen der Verbindungen 7.3.1 bis 7.3.5

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
7.3.1	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$	240.39	74.95	74.63	11.74	11.60
7.3.2	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	254.42	75.54	75.47	11.89	11.80
7.3.3	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$	268.44	76.07	76.06	12.01	12.14
7.3.4	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282.47	76.54	76.33	12.13	12.05
7.3.5	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$	296.50	76.97	77.17	12.24	12.30

7.4. Buttersäureester der Struktur $R-HC=CH-(CH_2)_8-O-CO-$
 $-C_3H_7$

Aldehydkomponente: 9-Oxononan-(1)-yl-butyrat (6.4)

Tabelle 30: Siedepunkte und Ausbeuten der Buttersäureester

Nr.	R	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
7.4.1	$-C_2H_5$	0.01 / 108	46 %
7.4.2	$-n-C_3H_7$	0.01 / 112-114	47 %
7.4.3	$-n-C_4H_9$	0.01 / 118-121	55 %
7.4.4	$-n-C_5H_{11}$	0.01 / 130-131	48 %
7.4.5	$-n-C_6H_{13}$	0.02 / 142-145	52 %

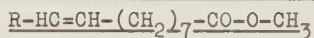
Tabelle 31: Spektroskopische Daten der Verbindungen 7.4.1
bis 7.4.5

1H -NMR-Werte in τ			Massen- spektrum e/m	
Nr.	$-HC=CH-$	$-CH_2-\underline{CH_2}-O-CO-$	$[M]^+$	$[B]^+$
7.4.1	mc, 4.75	t, 6.02	254	166
7.4.2	mc, 5.10	t, 6.38	268	180
7.4.3	mc, 4.80	t, 6.05	282	194
7.4.4	mc, 4.82	t, 6.08	296	208
7.4.5	mc, 4.81	t, 6.07	310	222

Tabelle 32: Elementaranalysen der Verbindungen 7.4.1
bis 7.4.5

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
7.4.1	$C_{16}H_{30}O_2$	254.42	75.54	75.43	11.89	11.70
7.4.2	$C_{17}H_{32}O_2$	268.45	76.06	75.94	12.02	11.88
7.4.3	$C_{18}H_{34}O_2$	282.47	76.54	76.78	12.13	11.96
7.4.4	$C_{19}H_{36}O_2$	296.50	76.97	76.72	12.24	12.01
7.4.5	$C_{20}H_{38}O_2$	310.52	77.36	77.49	12.33	12.19

7.5. Carbonsäuremethylester der Struktur:



Aldehydkomponente: 9-Oxononan-(1)-säuremethylester (6.5)

Tabelle 33: Siedepunkte und Ausbeuten der Carbonsäure-
methylester

Nr.	R	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
7.5.1	$-C_2H_5$	0.03 / 82-83	49 %
7.5.2	$-n-C_3H_7$	0.01 / 91-93	35 %
7.5.3	$-n-C_4H_9$	0.01 / 97-99	55 %
7.5.4	$-n-C_5H_{11}$	0.01 / 100-102	51 %
7.5.5	$-n-C_6H_{13}$	0.05 / 124-126	50 %

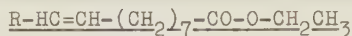
Tabelle 34: Spektroskopische Daten der Verbindungen
7.5.1 bis 7.5.5

$^1\text{H-NMR}$ -Werte in τ			Massen- spektrum e/m	
Nr.	$-\text{HC}=\text{CH}-$	$-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$	$[\text{M}]^+$	$[\text{B}]^+$
7.5.1	mc, 4.72	s, 6.42	212	180
7.5.2	mc, 4.72	s, 6.43	226	194
7.5.3	mc, 4.70	s, 6.40	240	208
7.5.4	mc, 4.70	s, 6.40	254	222
7.5.5	mc, 4.70	s, 6.40	268	236

Tabelle 35: Elementaranalysen der Verbindungen 7.5.1
bis 7.5.5

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
7.5.1	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$	212.33	73.54	73.77	11.39	11.51
7.5.2	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	226.36	74.29	74.31	11.58	11.68
7.5.3	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$	240.39	74.95	74.82	11.74	11.64
7.5.4	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	254.42	75.54	75.25	11.89	11.62
7.5.5	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$	268.44	76.07	76.02	12.01	11.95

7.6. Carbonsäureäthylester der Struktur:



Aldehydkomponente: 9-Oxononan-(1)-säureäthylester (6.6)

Tabelle 36: Siedepunkte und Ausbeuten der Carbonsäure-äthylester

Nr.	R	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
7.6.1	-C ₂ H ₅	0.01 / 80-82	53 %
7.6.2	-n-C ₃ H ₇	0.01 / 84-86	43 %
7.6.3	-n-C ₄ H ₉	0.01 / 102-106	44 %
7.6.4	-n-C ₅ H ₁₁	0.01 / 109	43 %
7.6.5	-n-C ₆ H ₁₃	0.01 / 117-118	48 %

Tabelle 37: Spektroskopische Daten der Verbindungen
7.6.1 bis 7.6.5

¹ H-NMR-Werte in τ			Massen- spektrum e/m	
Nr.	-HC=CH-	-CO-O-CH ₂ -CH ₃	[M] ⁺	[B] ⁺
7.6.1	mc, 4.78	q, 5.98 t, 8.80	226	180
7.6.2	mc, 4.75	q, 5.98 t, 8.80	240	194
7.6.3	mc, 4.72	q, 5.95 t, 8.80	254	208

Fortsetzung Tabelle 37: Spektroskopische Daten der Verbindungen 7.6.1 bis 7.6.5

$^1\text{H-NMR}$ -Werte in τ			Massen- spektrum e/m	
Nr.	-HC=CH-	-CO-O-CH ₂ -CH ₃	[M] ⁺	[B] ⁺
7.6.4	mc, 4.77	q, 5.98 t, 8.81	268	222
7.6.5	mc, 4.74	q, 5.91 t, 8.80	282	236

Tabelle 38: Elementaranalysen der Verbindungen 7.6.1 bis 7.6.5

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
7.6.1	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226.36	74.28	74.09	11.58	11.38
7.6.2	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240.39	74.95	75.24	11.74	11.86
7.6.3	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.42	75.54	75.79	11.88	11.90
7.6.4	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268.44	76.07	76.32	12.01	11.96
7.6.5	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.47	76.54	76.55	12.13	11.98

7.7. Methyläther der Struktur: $R-HC=CH-(CH_2)_8-O-CH_3$

Aldehydkomponente: 9-Oxononan-(1)-yl-methyl-äther (6.7)

Tabelle 39: Siedepunkte und Ausbeuten der Methyläther

Nr.	R	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
7.7.1	$-C_2H_5$	0.5 / 86-88	45 %
7.7.2	$-n-C_3H_7$	0.5 / 102-104	43 %
7.7.3	$-n-C_4H_9$	0.4 / 104-105	45 %
7.7.4	$-n-C_5H_{11}$	0.3 / 123-125	39 %
7.7.5	$-n-C_6H_{13}$	0.06 / 110-112	50 %

Tabelle 40: Spektroskopische Daten der Verbindungen
7.7.1 bis 7.7.5

1H -NMR-Werte in τ				Massen- spektrum e/m	
Nr.	$-HC=CH-$	$-CH_2-\underline{CH_2}-O-$	$-CH_2-O-\underline{CH_3}$	$[M]^+$	$[B]^+$
7.7.1	mc, 4.70	t, 6.68	s, 6.75	198	166
7.7.2	mc, 4.68	t, 6.70	s, 6.75	212	180
7.7.3	mc, 4.69	t, 6.70	s, 6.74	226	194

Fortsetzung Tabelle 40: Spektroskopische Daten der Verbindungen 7.7.1 bis 7.7.5

$^1\text{H-NMR}$ -Werte in τ				Massen- spektrum e/m	
Nr.	$-\text{HC}=\text{CH}-$	$-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$	$-\text{CH}_2-\text{O}-\underline{\text{CH}_3}$	$[\text{M}]^+$	$[\text{B}]^+$
7.7.4	mc, 4.70	t, 6.70	s, 6.76	240	208
7.7.5	mc, 4.70	t, 6.68	s, 6.74	254	222

Tabelle 41: Elementaranalysen der Verbindungen 7.7.1 bis 7.7.5

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
7.7.1	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$	198.35	78.72	78.62	13.21	13.04
7.7.2	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$	212.38	79.18	79.46	13.29	13.25
7.7.3	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$	226.41	79.56	79.62	13.35	13.24
7.7.4	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$	240.44	79.93	80.19	13.42	13.25
7.7.5	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}$	254.46	80.24	79.96	13.47	13.58

7.8. Äthyläther der Struktur: R-HC=CH-(CH₂)₈-O-C₂H₅

Aldehydkomponente: 9-Oxononan-(1)-yl-äthyl-äther (6.8)

Tabelle 42: Siedepunkte und Ausbeuten der Äthyläther

Nr.	R	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
7.8.1	-C ₂ H ₅	0.3 / 95-97	50 %
7.8.2	-n-C ₄ H ₉	0.2 / 104-106	55 %
7.8.3	-n-C ₆ H ₁₃	0.2 / 129-131	51 %

Tabelle 43: Spektroskopische Daten der Verbindungen
7.8.1 bis 7.8.3

¹ H-NMR-Werte in τ				Massen- spektrum e/m	
Nr.	-HC=CH-	-CH- <u>CH</u> ₂ -O-	-O- <u>CH</u> - <u>CH</u> ₃	[M] ⁺	[B] ⁺
7.8.1	mc, 4.68	t, 6.61	q, 6.55 t, 8.81	212	166
7.8.2	mc, 4.66	t, 6.61	q, 6.55 t, 8.82	240	194
7.8.3	mc, 4.65	t, 6.60	q, 6.53 t, 8.82	268	222

Tabelle 44: Elementaranalysen der Verbindungen 7.8.1 bis 7.8.3

Nr.	Summenformel	Molekulargewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
7.8.1	$C_{14}H_{28}O$	212.38	79.18	79.32	13.29	13.27
7.8.2	$C_{16}H_{32}O$	240.44	79.93	79.90	13.42	13.69
7.8.3	$C_{18}H_{36}O$	268.49	80.53	80.28	13.52	13.43

8. VERSEIFUNGSPRODUKTE UND EPOXIDE VON IN IV.7.
DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

8.1. Alkohole der Struktur: $R-HC=CH-(CH_2)_8-OH$

Darstellung durch basenkatalysierte Hydrolyse und anschließende Umesterung:

Hydrolyse:

1.2 g (30 mmol) Natronlauge werden in 10 ml Wasser gelöst und zu 15 mmol des ungesättigten Esters gegeben. Durch Zugabe von Methanol erhält man eine homogene Lösung, die 2 h unter Rückfluß erhitzt wird. Nach dem Erkalten zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit Äther auf, wäscht mit Wasser neutral, trocknet die Lösung, entfernt den Äther und prüft im IR auf Abwesenheit der Carbonylbande. Um evtl. noch vorhandene Spuren des eingesetzten Esters zu entfernen, wird der erhaltene Alkohol dann der Umesterung unterzogen.

Umesterung:

Unter Feuchtigkeitsausschluß gibt man zu 25 ml absol. Methanol eine katalytische Menge Natrium, wartet die Methylatbildung ab, setzt 15 mmol des ungesättigten Esters bzw. das Verseifungsprodukt, gelöst in etwa 100 ml absol. Methanol, hinzu und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers wird das zurückbleibende farblose Öl destilliert.

Tabelle 45: Siedepunkte und Ausbeuten der Alkohole mit der Struktur $R-HC=CH-(CH_2)_8-OH$

Nr.	R	Eingesetzter Ester	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
8.1.1	-H	7.2.1	0.01 / 60	79 %
8.1.2	-CH ₃	7.2.2	0.01 / 71	87 %
8.1.3	-C ₂ H ₅	7.2.3	0.01 / 83	79 %
8.1.4	-n-C ₃ H ₇	7.2.4	0.01 / 92-93	87 %
8.1.5	-n-C ₄ H ₉	7.2.5	0.01 / 103-105	82 %
8.1.6	-n-C ₅ H ₁₁	7.2.6	0.01 / 108-111	87 %
8.1.7	-n-C ₆ H ₁₃	7.2.7	0.03 / 137-138	79 %

Tabelle 46: Spektroskopische Daten der Verbindungen
8.1.1 bis 8.1.7

$^1\text{H-NMR}$ -Werte in τ				IR in cm^{-1}
Nr.	$-\text{HC}=\text{CH}-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\nu-\text{OH}$
8.1.1	m, 4.95-5.4 m, 3.95-4.65	t, 6.53	s, 7.20	3300
8.1.2	mc, 4.60	t, 6.41	s, 7.43	3280
8.1.3	mc, 4.65	t, 6.41	s, 7.55	3275
8.1.4	mc, 4.60	t, 6.40	s, 7.30	3290
8.1.5	mc, 4.70	t, 6.46	s, 7.42	3290
8.1.6	mc, 4.65	t, 6.43	s, 7.27	3280
8.1.7	mc, 4.62	t, 6.42	s, 7.30	3300

Tabelle 47: Elementaranalysen der Verbindungen 8.1.1
bis 8.1.7

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
8.1.1	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	156.27	76.86	76.72	12.90	12.96
8.1.2	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$	170.30	77.58	77.59	13.02	13.28
8.1.3	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$	184.33	78.19	78.13	13.12	13.27

Fortsetzung Tabelle 47: Elementaranalysen der Verbindungen 8.1.1 bis 8.1.7

Nr.	Summenformel	Molekulargewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
8.1.4	$C_{13}H_{26}O$	198.36	78.72	78.69	13.21	13.17
8.1.5	$C_{14}H_{28}O$	212.38	79.18	79.38	13.29	13.17
8.1.6	$C_{15}H_{30}O$	226.41	79.57	79.42	13.36	13.59
8.1.7	$C_{16}H_{32}O$	240.44	79.94	79.79	13.42	13.31

8.2. Carbonsäuren der Struktur $R-HC=CH-(CH_2)_7-CO-OH$

Darstellung durch basenkatalysierte Hydrolyse der Äthylester:

15 mmol des entsprechenden Äthylesters werden zu 1.2 g (30 mmol) Natronlauge, gelöst in 10 ml Wasser, gegeben. Durch Zugabe von Methanol erhält man eine homogene Lösung, die 2 h unter Rückfluß erhitzt wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels gibt man zum Rückstand das gleiche Volumen Wasser, säuert die Lösung an, nimmt die abgeschiedene Carbonsäure in Äther auf, wäscht die Ätherlösung mit Wasser, trocknet sie und destilliert nach dem Abziehen des Äthers den Rückstand im Vakuum.

Tabelle 48: Siedepunkte und Ausbeuten der Carbonsäuren

Nr.	R	Eingesetzter Ester	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
8.2.1	-C ₂ H ₅	7.6.1	0.02 / 115	88 %
8.2.2	-n-C ₃ H ₇	7.6.2	0.02 / 122-124	65 %
8.2.3	-n-C ₄ H ₉	7.6.3	0.03 / 133	68 %
8.2.4	-n-C ₅ H ₁₁	7.6.4	0.01 / 136-138	70 %
8.2.5	-n-C ₆ H ₁₃	7.6.5	0.02 / 152-154	67 %

Tabelle 49: Spektroskopische Daten der Verbindungen 8.2.1 bis 8.2.5

¹ H-NMR-Werte in τ			Massen- spektrum e/m
Nr.	-CO- <u>OH</u>	-HC=CH-	[M] ⁺
8.2.1	s, -1.26	mc, 4.79	198
8.2.2	s, -1.32	mc, 4.75	212
8.2.3	s, -1.25	mc, 4.79	226
8.2.4	s, -1.05	mc, 4.74	240
8.2.5	s, -1.05	mc, 4.77	254

Tabelle 50: Elementaranalysen der Verbindungen 8.2.1
bis 8.2.5

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
8.2.1	$C_{12}H_{22}O_2$	198.31	72.68	72.85	11.18	11.25
8.2.2	$C_{13}H_{24}O_2$	212.34	73.54	73.65	11.39	11.51
8.2.3	$C_{14}H_{26}O_2$	226.37	74.29	74.24	11.58	11.75
8.2.4	$C_{15}H_{28}O_2$	240.39	74.95	75.32	11.74	11.69
8.2.5	$C_{16}H_{30}O_2$	254.42	75.54	75.28	11.88	11.65

8.3. Epoxi-Verbindungen der Struktur $R-\underset{\text{O}}{\underset{\text{CO-CH}_3}{\text{HC-CH}}}-(CH_2)_8-O-$

Stereospezifische (Z)-Epoxidierung nach N.N.Schwartz und J.H.Blumbergs^{101) 102)}

Zu einer gerührten Lösung von 5 mmol des ungesättigten Esters in 5 ml absol. Methylenchlorid läßt man unter Eiskühlung eine Lösung von 1.15 g (5.65 mmol) 85 proz. Metachlorperbenzoesäure in 20 ml. absol. Methylenchlorid rasch eintropfen und rührt die Lösung noch 3 - 4 h, um die Reaktion zu vervollständigen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit 10 proz. Natronlauge zur Entfernung der Metachlorbenzoesäure gewaschen. Nach dem Neutralwaschen, Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende farblose Öl destilliert.

Tabelle 51: Siedepunkte und Ausbeuten der Epoxi-Verbindungen mit der Struktur $R-HQ-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-(CH_2)_8-O-COCH_3$

Nr.	R	Eingesetzter Ester	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
8.3.1	-H	7.2.1	0.01 / 88	77 %
8.3.2	-CH ₃	7.2.2	0.01 / 99-102	62 %
8.3.3	-C ₂ H ₅	7.2.3	0.01 / 104	72 %
8.3.4	-n-C ₃ H ₇	7.2.4	0.01 / 113	77 %
8.3.5	-n-C ₄ H ₉	7.2.5	0.02 / 120	80 %
8.3.6	-n-C ₅ H ₁₁	7.2.6	0.02 / 128	80 %
8.3.7	-n-C ₆ H ₁₃	7.2.7	0.01 / 135	74 %

Tabelle 52: ¹H-NMR-Werte der Verbindungen 8.3.1. bis 8.3.7 in τ

Nr.	-CH ₂ - <u>CH</u> ₂ -O-	-CH-CH- O	-O-CO-CH ₃
8.3.1	t, 6.05	m, 7.10-7.45 m, 7.55-7.75	s, 8.03
8.3.2	t, 5.97	mc, 7.10	s, 8.00
8.3.3	t, 6.03	mc, 7.20	s, 8.05
8.3.4	t, 6.01	mc, 7.15	s, 8.02

Fortsetzung Tabelle 52: ^1H -NMR-Werte der Verbindungen
8.3.1 bis 8.3.7 in τ

Nr.	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-$	$-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$
8.3.5	t, 6.01	mc, 7.15	s, 8.05
8.3.6	t, 6.05	mc, 7.20	s, 8.05
8.3.7	t, 6.05	mc, 7.20	s, 8.05

Tabelle 53: Elementaranalysen der Verbindungen 8.3.1
bis 8.3.7

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
8.3.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$	214.31	67.25	68.04	10.35	10.96
8.3.2	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$	228.33	68.38	68.23	10.59	10.75
8.3.3	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$	242.36	69.38	69.21	10.81	10.95
8.3.4	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$	256.39	70.27	70.24	11.01	11.26
8.3.5	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$	270.42	71.07	70.97	11.18	11.20
8.3.6	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_3$	284.44	71.79	71.80	11.34	11.30
8.3.7	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$	298.47	72.44	72.03	11.48	11.32

8.4. Epoxi-Verbindungen der Struktur $R-\underset{\text{O}}{\text{HC}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{OH}$

Die ungesättigten Alkohole werden, wie in 8.3. beschrieben, zu den entsprechenden Epoxi-Alkoholen umgesetzt.

Tabelle 54: Siedepunkte und Ausbeuten der Epoxi-Alkohole

Nr.	R	Eingesetzter Alkohol	Sdp. in Torr, °C	Ausbeute
8.4.1	-H	8.1.1	0.01 / 94	63 %
8.4.2	-CH ₃	8.1.2	0.01 / 102	67 %
8.4.3	-C ₂ H ₅	8.1.3	0.02 / 114	75 %
8.4.4	-n-C ₃ H ₇	8.1.4	0.01 / 114-116	63 %
8.4.5	-n-C ₄ H ₉	8.1.5	0.02 / 121-122	57 %
8.4.6	-n-C ₅ H ₁₁	8.1.6	0.01 / 129	58 %
8.4.7	-n-C ₆ H ₁₃	8.1.7	Schmp. = 42-43	52 %

Die Verbindungen 8.4.5 bis 8.4.7 sind Feststoffe und lassen sich aus wenig Aceton umkristallisieren. Die Schmelzpunkte der Verbindungen 8.4.5 und 8.4.6 liegen im Bereich der Raumtemperatur und wurden nicht bestimmt.

Tabelle 55: $^1\text{H-NMR}$ -Werte der Verbindungen 8.4.1 bis 8.4.7 in τ

Nr.	$-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-$	$-\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-$	$-\text{CH}_2-\underline{\text{OH}}$
8.4.1	t, 6.46	m, 7.0-7.4 m, 7.5-7.7	s, 7.17
8.4.2	t, 6.50	mc, 7.10	s, 7.42
8.4.3	t, 6.50	mc, 7.20	s, 7.00
8.4.4	t, 6.50	mc, 7.15	s, 7.25
8.4.5	t, 6.47	mc, 7.15	s, 7.07
8.4.6	t, 6.47	mc, 7.15	s, 7.52
8.4.7	t, 6.45	mc, 7.15	s, 7.47

Tabelle 56: Elementaranalysen der Verbindungen 8.4.1 bis 8.4.7

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
8.4.1	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	172.27	69.72	69.54	11.70	11.84
8.4.2	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	186.30	70.91	70.13	11.91	12.36
8.4.3	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	200.33	71.95	71.67	12.08	12.37

Fortsetzung Tabelle 56: Elementaranalysen der Verbindungen 8.4.1 bis 8.4.7

Nr.	Summenformel	Molekulargewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
8.4.4	$C_{13}H_{26}O_2$	214.36	72.84	72.62	12.23	12.59
8.4.5	$C_{14}H_{28}O_2$	228.38	73.63	73.19	12.36	12.62
8.4.6	$C_{15}H_{30}O_2$	242.41	74.32	74.13	12.48	12.74
8.4.7	$C_{16}H_{32}O_2$	256.44	74.94	74.31	12.58	12.42

9. SYNTHESE DES (Z)-9-DODECENAL-(1) UND DES (Z)-9-TETRADECENAL-(1)

9.1. (Z)-9-Dodecenal-(1) durch Reduktion des N-Methylanilids nach Weygand

9.1.1. (Z)-9-Dodecensäurechlorid

5.02 g (25 mmol) des in 7.6.1 beschriebenen (Z)-9-Dodecensäureäthylesters und 5.08 g (40 mmol) Oxalylchlorid werden 3 h in absol. Benzol bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt und anschließend 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Benzols destilliert man den Rückstand im Vakuum. $Sdp_{0.01} = 78 - 80^{\circ}C$, Ausbeute 4.87 g = 90 %.

1H -NMR($CDCl_3$): $\tau = 4.67$ (mc, $-HC=CH-$), $\tau = 7.14$ (t, $-CH_2-\underline{CH_2}-CO-O-$)

$C_{12}H_{21}OCl$ (216.75) Ber. C 66.49 H 9.77
Gef. C 66.85 H 9.71

9.1.2. (Z)-9-Dodecensäure-N-methyl-anilid

Zu einer Lösung von 2.49 g (11.5 mmol) (Z)-9-Dodecensäurechlorid in 1 ml absol. Pyridin gibt man unter Eis-kühlung vorsichtig 1.34 g (12.5 mmol) N-Methyl-anilin. Nach 1 h wird das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und das Säureanilid mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Benzol abgezogen und der Rückstand am rotierenden Kugelrohr destilliert. Sdp $0.05 = 135 - 150^{\circ}\text{C}$ (Badtemperatur), Ausbeute 3.15 g = 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.63$ (mc, $=\text{N-C}_6\text{H}_5$), $\tau = 4.49$ (mc, $-\text{HC}=\text{CH}-$), $\tau = 6.78$ (s, $=\text{N-CH}_3$). MS (70 eV): m/e = 287

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}$ (287.45) Ber. C 79.39 H 10.17
Gef. C 79.82 H 10.46

9.1.3. (Z)-9-Dodecenal-(1) (als Bisulfit-Addukt)

Zu einer Lösung von 4.31 g (15 mmol) (Z)-9-Dodecensäure-N-methyl-anilid in 20 ml absol. Äther tropft man langsam eine Suspension von 0.23 g (6 mmol) Lithiumalanat in 10 ml absol. Äther (Molverhältnis 1 : 0.4). Nach dem vorsichtigen Zerstören überschüssigen Lithiumalanats mit Wasser gibt man zur Reaktionsmischung verdünnte Schwefelsäure, bis sich der Niederschlag völlig gelöst hat. Das entstandene Dodecenal wird mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 40 proz. Bisulfitlösung versetzt. Nach 1 h Rühren wird das entstandene Bisulfit-Addukt abgesaugt, mit kaltem Äther gründlich gewaschen und getrocknet. Ausbeute an Aldehyd-Bisulfit-Addukt 1.33 g = 67 %.

Aus dem Addukt läßt sich, wie unter 9.2.2 beschrieben, der Aldehyd freisetzen.

9.2. (Z)-9-Dodecenal-(1) und (Z)-9-Tetradecenal-(1) durch
Kornblum-Oxidation der entsprechenden Alkohole

9.2.1. Darstellung der Chlorameisensäureester:

25 ml mit Phosgen gesättigter Äther (60 min Einleiten durch eine Glasfritte) und 10 mmol des entsprechenden Alkohols (8.1.3. bzw. 8.1.5.), gelöst in 10 ml absol. Äther, werden unter Feuchtigkeitsausschluß über Nacht gerührt. Dann zieht man das Lösungsmittel ab und prüft im IR auf Abwesenheit der OH-Bande bei 3300 cm^{-1} . Die erhaltenen Chlorameisensäureester werden ohne weitere Reinigung wie folgt weiterverarbeitet.

9.2.2. Oxidation der Chlorameisensäureester mit Dimethylsulf-
oxid (DMSO) zu den Aldehyden (Z)-9-Dodecenal-(1) 9.2.2.1
und (Z)-9-Tetradecenal-(1) 9.2.2.2

Der in 9.2.1. erhaltene Chlorameisensäureester wird in 100 ml absol. DMSO gelöst. Unter Rühren und Kühlen auf 15°C gibt man 1.21 g (12 mmol) absol. Triäthylamin (20 % Überschuß) hinzu. Die Reaktionslösung rührt man 60 min bei Raumtemperatur weiter, zieht das entstandene Dimethylsulfid weitgehend ab und isoliert den gebildeten Aldehyd durch Extraktion mit Äther. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels reinigt man den Aldehyd über die Bisulfit-Additionsverbindung (vgl. 9.1.3.). Die Bisulfit-Verbindung läßt sich mit 10 proz. Schwefelsäure durch 15 - 30 min Erwärmen auf 50°C zersetzen. Der Aldehyd wird ausgeäthert, der Ätherextrakt entsäuert, getrocknet und der Aldehyd der Vakuumdestillation unterworfen.

(Z)-9-Dodecenal-(1) Sdp $0.02 = 62^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 0.35 g = 19 %
(Z)-9-Tetradecenal-(1) Sdp $0.06 = 89^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 0.44 g = 21 %

Tabelle 57: Spektroskopische Daten der Aldehyde

$^1\text{H-NMR}$ -Werte in τ			Massen- spektrum e/m	IR in cm^{-1}
Nr.	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$	$-\text{HC}=\text{CH}-$	$[\text{M}]^+$	$\nu-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$
9.2.2.1	t, 0.23	mc, 4.70	182	2700
9.2.2.2	t, 0.26	mc, 4.69	210	2690

Tabelle 58: Elementaranalysen der Aldehyde

Nr.	Summen- formel	Molekular- gewicht	C ber.	C gef.	H ber.	H gef.
9.2.2.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$	182.31	79.06	79.36	12.17	12.04
9.2.2.2	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$	210.27	79.93	79.68	12.46	12.38

V. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) P.Karlson und A.Butenandt, Ann. Rev. Entomol. 4, 39 (1959)
- 2) H.J.Bestmann, P.Range und R.Kunstmann, Chem. Ber. 104, 65 (1971)
- 3) G.Wittig und G.Geißler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953)
- 4) M.Schlosser und K.F.Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708, 1, (1967)
- 5) M.Schlosser, K.F.Christmann und A.Piskala, Chem. Ber. 103, 2814 (1970)
- 6) J.E.Blackwood, C.L.Gladys, K.L.Loening, A.E.Petrarca und J.E.Rush, J. Am. Chem. Soc. 90, 509 (1968)
- 7) R.S.Cahn, C.K.Ingold und V.Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966)
- 8) L.D.Bergelson und M.M.Shemjakin, Tetrahedron 19, 149 (1963), Angew. Chem. 76, 113 (1964)
- 9) L.D.Bergelson, L.I.Barsukov und M.M.Shemjakin, Tetrahedron 23, 2709 (1967)
- 10) W.P.Schneider, Chem. Comm. 1969, 785
- 11) I.Ugi, D.Marquarding, H.Klusacek, G.Gokel und P.Gillespie, Angew. Chem. 82, 741 (1970)
- 12) H.J.Bestmann und H.Schulz, Angew. Chem. 73, 27 (1961)
- 13) H.O.House und G.H.Rasmusson, J.Org. Chem. 26, 4278 (1961)
- 14) H.J.Bestmann und O.Kratzer, Chem. Ber. 95, 1894 (1962)
- 15) A.Butenandt, R.Beckmann und E.Hecker, Z.physiol. Chem. 324, 71 (1961)
- 16) A.Butenandt, R.Beckmann, D.Stamm und E.Hecker, Z. Naturforsch. 14b, 283 (1959)

- 17) A.Butenandt, E.Hecker, M.Hopp und W.Koch, Liebigs Ann. Chem. 658, 39 (1962)
- 18) E.Truscheit und K.Eiter, Liebigs Ann. Chem. 658, 65 (1962)
- 19) K.E.Kaissling und E.Priesner, Naturwissenschaften 57, 23 (1970)
- 20) W.E.Burkholder in: Control of Insect Behavior by Natural Products, D.L.Wood, R.M.Silverstein und M.Nakajima (Herausgeber), S. 1, Academic Press, New York und London 1970
- 21) W.F.Chamberlain, J. Econ. Entomol. 49, 659 (1956)
- 22) I. und R.Yamamoto in: loc. cit. 16), S. 331
- 23) D.Schneider, Z. vergl. Physiol. 40, 8 (1957)
- 24) W.L.Roelofs und A.Comeau, J. Insect Physiol. 17, 1969 (1971)
- 25) W.L.Roelofs, A.Comeau, A.Hill und G.Milicevic, Science 174, 297 (1971)
- 26) W.L.Roelofs, Vortrag vom 14.12.1972 am Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie in Seewiesen
- 27) W.A.Kafka, Z. Physiol. 70, 105 (1970)
- 28) M.Yamada in: loc. cit. 16) S. 317
- 29) M.Jacobson, M.Beroza und W.A.Jones, Science 132, 1011 (1960)
- 30) M.Jacobson, M.Schwarz und R.M.Waters, J. Econ. Entomol. 63, 943 (1970)
- 31) W.L.Roelofs und J.P.Tette, Nature 226, 1172 (1970)
- 32) A.K.Minks und J.P.W.Noording, Entomol. Exp. Appl. 14, 57 (1971)
- 33) C.W.Berisford und U.E.Brady, J. Econ. Entomol. 65, 430 (1972)
- 34) K.Nagata, Y.Tamaki, H.Noguchi und T.Yushima, J. Insect. Physiol. 18, 339 (1972)
- 35) R.J.Bartell und H.H.Shorey, J. Insect. Physiol. 15, 33 (1969)
- 36) R.S.Kaee und H.H.Shorey, Ann. Entomol. Soc. Am. 85, 436 (1972)

- 37) M.Beroza, Chemicals Controlling Insect Behavior, S. 145, Academic Press New York und London 1970
- 38) W.W.Wolf, A.N.Kishaba, A.F.Howland und T.J.Henneberry, J. Econ. Entomol. 60, 1182 (1967)
- 39) H.M.Graham, J.M.McGough und M.Jacobson, J. Econ. Entomol. 59, 761 (1966)
- 40) R.M.Waters und M.Jacobson, J. Econ. Entomol. 58, 370 (1965)
- 41) M.Jacobson, Science 163, 190 (1969)
- 42) E.H.Glass, W.L.Roelofs, H.Arn und A.Comeau, J. Econ. Entomol. 63, 370 (1970)
- 43) W.L.Roelofs, J.P.Tette, E.F.Taschenberg und A.Comeau, J. Insect. Physiol. 17, 2235 (1971)
- 44) G.M.Meijer, F.J.Ritter, C.J.Persoons, A.K.Minks und S.Voerman, Science 175, 1469 (1972)
- 45) R.S.Berger, Ann. Entomol. Soc. Am. 59, 767 (1966)
- 46) A.A.Sekul und A.N.Sparks, J. Econ. Entomol. 60, 1270, (1967)
- 47) W.L.Roelofs und H.Arn, Food Life Sci. 1, 12 (1968), Nature 219, 513
- 48) H.Normant, Angew. Chem. 79, 1029 (1967)
- 49) G.Fraenkel, S.H.Ellis und D.T.Dix, J. Am. Chem. Soc. 87, 1406 (1965)
- 50) L.D.Bergelson, V.A.Vaver, L.I.Barsukov und M.M.Shem-jakin, Tetrahedron Letters 38, 2669 (1964)
- 51) H.J.Bestmann und O.Kratzer, Angew. Chem. 74, 494 (1962) Chem. Ber. 96, 1899 (1963)
- 52) T.J.Wallace, H.Pobiner und A.Schriesheim, J. Org. Chem. 30, 3770 (1965)
- 53) H.Pfüller, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1969
- 54) K.Eiter, Fortschritte d. chem. org. Naturst. 28, 204 (1970)
- 55) H.J.Bestmann, H.Häberlein und W.Eisele, Chem. Ber. 99, 28 (1966)

- 56) H.J.Bestmann, R.Härtl und H.Häberlein, Liebigs Ann. Chem. 718, 33 (1968)
- 57) H.J.Bestmann und E.Kranz, Chem. Ber. 102, 1802 (1969)
- 58) C.G.Overberger, D.Tanner und E.M.Pearce, J. Am. Chem. Soc. 80, 4566 (1958)
- 59) Chr.Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969
- 60) A.S.Arora und I.K.Ugi in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. V/1b, S. 728, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1972
- 61) M.Schlosser in: Topics in Stereochemistry, E.L.Elial und N.L.Allinger (Herausgeber), Bd. 5, S. 1, Verlag Wiley-Interscience, New York, London, Sydney und Toronto 1970
- 62) J.Meinwald, A.M.Chalmers, T.E.Pliske und T.Eisner, Chem. Comm. 1969, 86; Tetrahedron Letters 1968, 4893
- 63) K.Eiter, Angew. Chem. 84, 67 (1972)
- 64) M.Beroza und E.F.Knipling, Science 177, 4043 (1972)
- 65) P.Range, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1973
- 66) G.Hesse, E.Bayer und P.Thieme, Chem. Ber. 99, 1810 (1966)
- 67) J.Weatherston, W.Roelofs, A.Comeau, C.J.Sanders, The Canadian Entomologist 103, 1741 (1971)
- 68) L.I.Zakharkin, V.V.Gavrilenko, D.N.Maslin und I.M.Khorlina, Tetrahedron Letters 29, 2087 (1963)
- 69) F.Weygand, G.Eberhardt, H.Linden, F.Schäfer und J.Eigen, Angew. Chem. 65, 525 (1953)
- 70) D.H.R.Barton, B.J.Garner und R.H.Wightman, J. Chem. Soc. 1964, 1855
- 71) J.J.Heigl, M.F.Bell und J.U.White, Anal. Chem. 19, 293 (1947)
- 72) W.Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, S. 227, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1954
- 73) H.J.Bestmann und E.Priesner, Bericht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, vom Dezember 1972

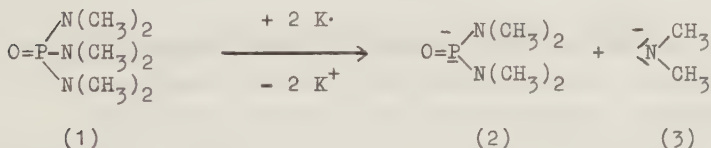
- 74) D.Schneider, G.Kasang und K.E.Kaissling, Naturwissenschaften 57, 23 (1970)
- 75) H.E.Henderson, F.L.Warren, P.O.H.Augustin, B.V.Burger, D.F.Schneider, P.R.Boshoff, H.S.C.Spies und H.Geertsema, Chem. Comm. 1972, 11, 686
- 76) M.Jacobson, B.J.Landis, D.E.Hendricks, E.Priesner und H.J.Bestmann, Chem. Eng. News 1972, Dez. 4, 19
- 77) E.Priesner, unveröffentlicht
- 78) R.Lange und D.Hoffmann, Naturwissenschaften 59, (5) 217 (1972)
- 79) W.A.Kafka, Umschau 1971, 464
- 80) G.Neuwirth, W.A.Kafka und E.Priesner, in Vorbereitung
- 81) G.Wittig und U.Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954)
- 82) G.Wittig und D.Wittenberg, Liebigs Ann. Chem. 606, 1 (1957)
- 83) R.Mechoulam und F.Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 80, 4386 (1958)
- 84) M.Schlosser und K.F.Christmann, Angew. Chem. 76, 683 (1964)
- 85) C.F.Hauser, T.W.Brooks, M.L.Miles, M.A.Raymond und G.B.Butler, J. Org. Chem. 28, 372 (1963)
- 86) G.Wittig und W.Haag, Chem. Ber. 88, 1654 (1955)
- 87) H.J.Bestmann und H.Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964)
- 88) A.Faworsky und J.Borgmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4865 (1907)
- 89) W.G.Young, S.I.Cristol und T.Skei, J. Am. Chem. Soc. 65, 2099 (1943)
- 90) M.C.Hoff, K.W.Greenlee und C.E.Boord, J. Am. Chem. Soc. 73, 3329 (1951)
- 91) H.Emde, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 3224 (1911)
- 92) R.H.Smith und D.H.Andrews, J. Am. Chem. Soc. 53, 3644 (1931)
- 93) T.W.J.Taylor, C.E.J.Crawford, J. Chem. Soc. [London] 1934, 1130

- 94) H.J.Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965)
- 95) W.G.Young, Z.Jasaitis und L.Levanas, J. Am. Chem. Soc. 59, 403 (1937)
- 96) K.N.Campbell und E.E.Young, J. Am. Chem. Soc. 65, 965 (1943)
- 97) A.C.Cope und R.D.Smith, J. Am. Chem. Soc. 78, 1012 (1956)
- 98) E.Fischer und A.Speier, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 3252 (1895)
- 99) E.Fischer und M.Bergmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1047 (1917)
- 100) C.D.Hurd und W.H.Saunders jr., J. Am. Chem. Soc. 74, 5327 (1952)
- 101) N.N.Schwartz und J.H.Blumbergs, J. Org. Chem. 29, 1970 (1964)
- 102) R.L.Augustine, Oxidation, Techniques and Applications in Organic Synthesis, Volume I, S. 226, Verlag M.Dekker Inc. New York 1969

VI. ZUSAMMENFASSUNG

1. REAKTIONEN VON PHOSPHINALKYLENEN IN HEXAMETHYL- PHOSPHORSÄURETRIAMID ALS SOLVENS

Durch Reaktion des Hexamethylphosphorsäuretriamids (1) mit Alkalimetallen - bevorzugt mit Kalium - entstehen zwei Basen (2) und (3), die beide eine präparativ sehr einfach durchführbare Phosphinalkylendarstellung aus quartären Phosphoniumsalzen ermöglichen.



Die so entstandenen Ylidlösungen können sofort zu den im Folgenden aufgeführten Reaktionen eingesetzt werden.

1.1. Wittig-Reaktionen in HMPT

Während die Umsetzung reaktiver Ylide (4) mit Aldehyden (5) (Wittig-Reaktion) in anderen Lösungsmitteln zu einem Gemisch an (Z)- und (E)-Olefin (6) führt, erhält man bei der Umsetzung in HMPT in 95 % Reinheit und in guten Ausbeuten (Z)-Olefin. Damit bietet diese Reaktion eine neue Möglichkeit zur Synthese von (Z)-Olefinen, wie sie oft in der Natur vorgefunden werden (vgl. hierzu auch Abschnitt 2.)



mit R_1 und R_2 = aliphatisch ($\text{R}_1 = \text{CH}_3-$, C_2H_5- , $n\text{-C}_3\text{H}_7-$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5-$, $n\text{-C}_3\text{H}_7-$)

Moderierte Ylide mit R_1 = aromatisch reagieren nicht mehr nahezu stereospezifisch, zeigen jedoch auch hier eine größere Tendenz zur Bildung des (Z)-Olefins als in anderen Solventien.

1.2. Autoxidationen in HMPT

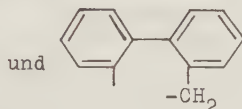
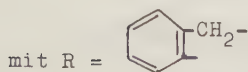
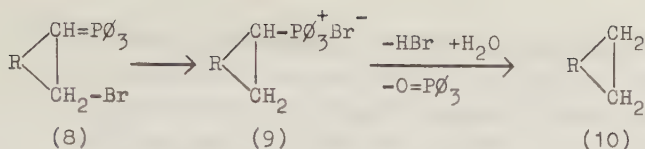
Autoxidationen von (4) verlaufen in HMPT erwartungsgemäß schneller als etwa in Benzol oder Methanol und führen mit gleicher Stereoselektivität wie die Wittig-Reaktion fast ausschließlich zum (Z)-Olefin (6), wenn R = aliphatisch ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5-$, $n\text{-C}_3\text{H}_7-$, $n\text{-C}_4\text{H}_9-$)



Für R = aromatisch gelten dieselben Gesetzmäßigkeiten wie für die Wittig-Reaktion.

1.3. Alkylierungsreaktionen in HMPT

Ringschlußreaktionen durch intramolekulare C-Alkylierung von (8) bringen in HMPT wesentlich bessere Ausbeuten an cyclischen Verbindungen (10) als in anderen Solventien.



Die kombinierte inter- und intramolekulare Ringschlußreaktion gelingt dagegen in HMPT nicht.

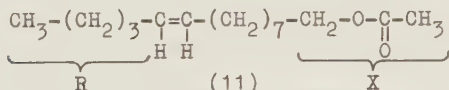
2. SYNTHESE VON VERBINDUNGEN MIT PHEROMONWIRKUNG

Die in 1. ausgearbeitete Methode der stereoselektiven (Z)-Carbonylolefinierung in HMPT liefert die entsprechende Grundlage für ein breit angelegtes Syntheseprogramm auf dem Gebiet der Lepidopteren-Pheromone (Insektensexuallockstoffe).

2.1. Das Syntheseprogramm

Die bis jetzt veröffentlichten Arbeiten über Lockstoffrezeptoren erlaubten noch keine Aussagen über den Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Lockstoffmolekül und Rezeptor. Solche Aussagen können jedoch möglich werden, wenn es gelingt, das für den jeweiligen Rezeptor absolut wirksamste Molekül herauszufinden, dieses als optimale

Kombination verschiedener Merkmale anzusehen und durch schrittweise Abänderungen den Beitrag der einzelnen Merkmale zur Wirksamkeit festzustellen. Aus diesem Grunde wurde der als Sexuallockstoff der Motte *Spodoptera frugiperda* bekannte (Z)-9-Essigsäure-tetradecenyl-ester (11) systematisch abgewandelt.

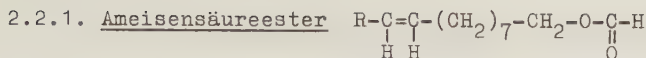


Um im elektrophysiologischen Test das vollständige Reaktionsspektrum des betreffenden Rezeptors zu erhalten, wurden der Rest R und die Endgruppe X sowie die Polarität der Doppelbindung variiert.

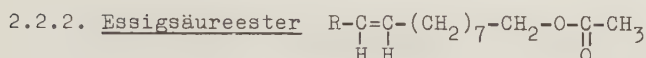
2.2. Synthesen der Molekülabwandlungen von (11)

Der Aufbau der Molekülvariationen von (11) erfolgte nach dem Reaktionsschema (4) + (5) $\longrightarrow$ (6) + (7) (siehe 1.1).

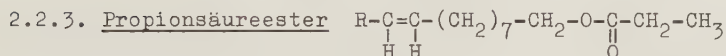
Die Ylidkomponente (4), mit welcher der Rest R leicht abzuändern ist, ließ sich in HMPT / K aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen darstellen, die durch Umsetzung der n-Alkylbromide mit Triphenylphosphin gut zugänglich sind. Als Darstellungsmethode für die Carbonylkomponenten (5) mit variabler Endgruppe X bot sich von vornherein die Ozonolyse von Derivaten der Ölsäure (Methyl- und Äthylester) und des Oleylalkohols (Ameisensäure-, Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäureester sowie Methyl- und Äthyläther) an. Die auf diese Weise synthetisierten Molekülabwandlungen von (11) sind in 2.2.1 bis 2.2.8 aufgeführt.



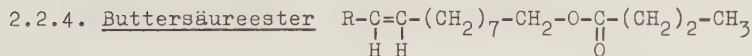
(11) mit X = $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{H}$ und R = $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{n-C}_3\text{H}_7$,
 $-\text{n-C}_4\text{H}_9$, $-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$



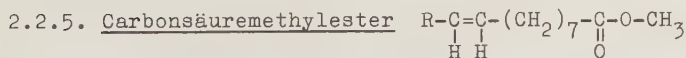
(11) mit X = $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ und R = $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$,
 $-\text{n-C}_3\text{H}_7$, $-\text{n-C}_4\text{H}_9$, $-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$



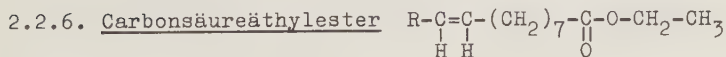
(11) mit X = $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und R = $-\text{C}_2\text{H}_5$,
 $-\text{n-C}_3\text{H}_7$, $-\text{n-C}_4\text{H}_9$, $-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$



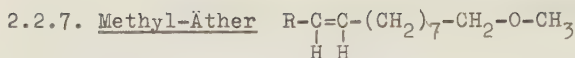
(11) mit X = $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ und R = $-\text{C}_2\text{H}_5$,
 $-\text{n-C}_3\text{H}_7$, $-\text{n-C}_4\text{H}_9$, $-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$



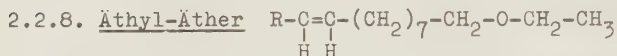
(11) mit X = $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$ und R = $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{n-C}_3\text{H}_7$,
 $-\text{n-C}_4\text{H}_9$, $-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$



(11) mit X = $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und R = $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{n-C}_3\text{H}_7$,
 $-\text{n-C}_4\text{H}_9$, $-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$

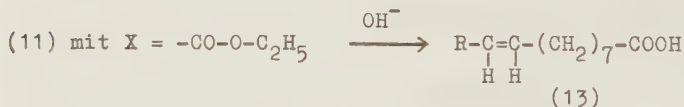
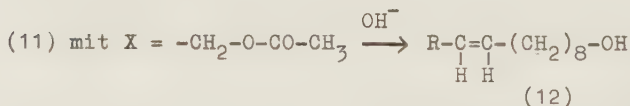


(11) mit $\text{X} = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ und $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{n-C}_3\text{H}_7$,
 $-\text{n-C}_4\text{H}_9$, $-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$



(11) mit $\text{X} = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$,
 $-\text{n-C}_4\text{H}_9$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$

Die Essigsäureester 2.2.2 und Carbonsäureäthylester 2.2.6 dienten als Ausgangssubstanzen für weitere Endgruppenvariationen X. So ließen sich die freien Alken-(9)-ole-(1) 2.2.9 (12) und freien Carbonsäuren 2.2.10 (13) durch vorsichtige alkalische Verseifung von 2.2.2 und 2.2.6 darstellen.

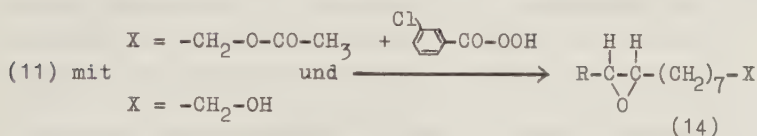


(11) mit $\text{X} = -\text{CH}_2-\text{OH}$ und $\text{R} = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$,
 $-\text{n-C}_3\text{H}_7$, $-\text{n-C}_4\text{H}_9$, $-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$

2.2.10. Carbonsäuren
$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

(11) mit $\text{X} = -\text{COOH}$ und $\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5,$
 $-\text{n-C}_3\text{H}_7, -\text{n-C}_4\text{H}_9, -\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$

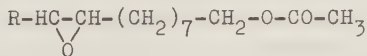
Aus der Umsetzung von Verbindungen (11) mit $\text{X} = -\text{CH}_2-\text{OH}$
 und $\text{X} = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ mit m-Chlorperbenzoesäure resul-
 tierten die (Z)-Epoxide 2.2.11 und 2.2.12 der Struktur (14).



2.2.11. (Z)-9.10-Oxido-alkanole
$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{HC}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

mit $\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{n-C}_3\text{H}_7, -\text{n-C}_4\text{H}_9,$
 $-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$

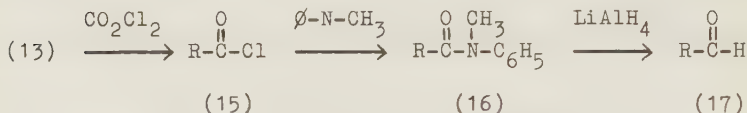
2.2.12. (Z)-Essigsäure-[9.10-oxido-alkanol-ester]



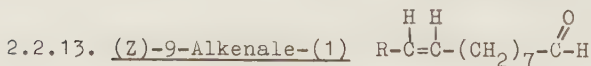
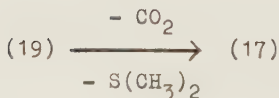
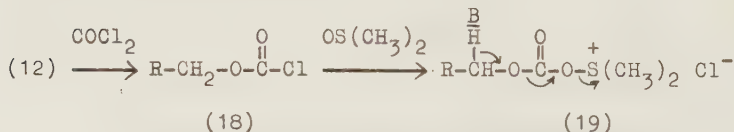
mit $\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{n-C}_3\text{H}_7, -\text{n-C}_4\text{H}_9,$
 $-\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$

Die Synthese der (Z)-9-Alkenale-(1) gelingt auf zwei Wegen:

- a) durch Überführen der Carbonsäuren (13) in das Säurechlorid (15) und anschließende Umsetzung mit N-Methylanilin zum N-Methylanilid (16), das sich nach Weygand mit Lithiumalanat zum Aldehyd (17) reduzieren läßt.



- b) durch Umsetzen des Alkohols (12) mit Phosgen zum Chlorameisensäureester (18). Dieser wird mit Dimethylsulfoxid in das Sulfoniumsalz (19) überführt, das beim Behandeln mit Basen in den Aldehyd (17), CO₂ und Dimethylsulfid zerfällt.



mit $\text{X} = -\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ und $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$ und $-\text{n-C}_4\text{H}_9$

2.3. Biologische Wirksamkeitsbestimmung der Molekülwandlungen von (11) und ihre Ergebnisse.

Die Wechselwirkung zwischen dem Pheromon und den Rezeptorzellen einer Schmetterlingsantenne löst Nervenimpulse aus, die entsprechend verstärkt als Elektroantenogramm (EAG) registriert werden können. Mit Hilfe dieser elektrophysiologischen Summenableitungen, die E. Priesner am Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie in Seewiesen durchführte, ließen sich die Wirksamkeiten der getesteten Substanzen quantitativ erfassen und aus den so erhaltenen Rezeptor-Intensitätskennlinien, die vermutlich bereits die Bindungswahrscheinlichkeit zwischen Riechstoff und Akzeptor widerspiegeln, erste Gesetzmäßigkeiten ablesen.

Die Variation von R in (11) demonstrierte den Einfluß der Verlängerung bzw. Verkürzung des Pheromons unter Beibehalten der Endgruppe und der Lage der Doppelbindung. Der festgestellte Wirkungsabfall erfolgte bei nahezu allen Arten "symmetrisch", d.h. Verlängerungen wirkten sich in etwa demselben Grad aus wie Verkürzungen.

Der Einfluß von Endgruppenvariationen bei gleichbleibender Doppelbindungsposition und unveränderter Kettenlänge ließ sich durch Gegenüberstellen der Formiate, Acetate, Propionate, Butyrate, Äthylester, Alkohole und Carbonsäuren aufzeigen. Am wirkungsvollsten erwies sich dabei im allgemeinen das Acetat. (Z)-9-Essigsäure-tetradecenyl-ester ist nicht nur als Pheromon bei Spodoptera frugiperda wirksam, sondern auch als vermutlich arteigener Lockstoff der nah verwandten Noctuidenarten Cucullia umbratica, Hyssia cavernosa, Polia pisi und Polia nana anzusehen. Die vergleichenden Wirksamkeitsbestimmungen

der Molekülabwandlungen von (11) ermöglichten darüber hinaus aber noch neben dem Aufdecken erster Lockstoff-evolutionen in mehreren Noctuiden-Gattungen auch das Auffinden der bisher als Pheromone noch nicht beschriebenen Verbindungen (Z)-9-Tetradecenol-(1) für *Cucullia artemisiae* (Noctuidae) sowie (Z)-9-Ameisensäure-tetradecenyl-ester für *Heliothis zea* (corn-earworm-moth) und ergaben brauchbare Hinweise auf Strukturen weiterer bisher noch nicht bekannter Sexuallockstoffe.

(Z)-9-Essigsäure-dodecenyl-ester, die einzige bislang im Freiland getestete Substanz, erwies sich inzwischen als guter Inhibitor für den als Forstschädling bekannten Kiefernknospentriebwickler *Rhyacionia buoliana* (Tortricidae).

Aus den Rezeptor-Intensitätskennlinien, die sich selbst für Arten mit demselben Lockstoff signifikant unterscheiden und damit die extreme Artspezifität der Akzeptoren beweisen, konnte ein erstes Modell der Wechselwirkung zwischen dem Duftmolekül und den besonderen Struktur- und Funktionselementen der Riechzelle, den sogenannten Akzeptoren, abgeleitet werden. Demnach müssen an das Pheromon, vergleichbar mit Mechanismen in der Enzymchemie, zwei Anforderungen gestellt werden. So sind die Akzeptoren offensichtlich in der Lage, die geometrische Form des Duftmoleküls während des Einpassens in die Akzeptorstruktur abzulesen (Substratspezifität). Zum anderen scheint den funktionellen Gruppen mehr die Bedeutung einer Wirkungsspezifität zuzukommen (Auslösen der Erregung aufgrund der Elektronenverteilung). Diese Hypothese stützt sich auf ein Computerprogramm, mit dem es kürzlich gelang, die Bindung von Pheromonmolekülen an Akzeptoren zu simulieren. Für eine größere Zahl stufenweise veränderter Verbindungen entsprachen die in diesem Programm berechneten

Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten mit nur geringen Abweichungen den für diese Verbindungen elektrophysiologisch ermittelten Wirksamkeiten.

L e b e n s l a u f

Werner Theo Stransky

Geboren: 25.4.1945 in Angermühle,
Kreis Traunstein

Eltern: Theo Stransky, Kaufmann und
Carola Stransky, geb. Nebmaier

Volksschule: ab 1951 in Mühldorf

Höhere Schule: ab 1955 Ruperti-Oberrealschule
in Mühldorf, Reifezeugnis die-
ser Schule 1964

Studienbeginn: Wintersemester 1964/65 an der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-
Vorprüfung: 1.2.1967

Diplomchemiker-
Hauptprüfung: 24.7.1969

Diplomarbeit: September 1969 bis September
1970 bei Prof. Dr. H.J.Bestmann

Diplomzeugnis: 1.10.1970

Dissertation: Oktober 1970 bis März 1973 bei
Prof. Dr. H.J.Bestmann

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990